

Die Polymorphie der
Alkali-Erdalkali-
Phosphate, -Arsenate u. -Vanadate

von
PETER KRESSE

1962

DIE POLYMORPHIE DER ALKALI-ERDALKALI-
PHOSPHATE, -ARSENATE UND -VANADATE.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von
Peter Kresse
aus Abensberg



Diese Arbeit wurde in der Zeit
vom Mai 1958 bis Oktober 1959
im Institut für Anorganische Chemie der Universität München
unter Leitung von Herrn Professor Dr. Robert Klement
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Robert Klement,
möchte ich an dieser Stelle für sein ständiges
Interesse und die stets gewährte Unterstützung
bei Anfertigung der Arbeit herzlich danken.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554020_0040

Berichterstatter: 1. Professor Dr. Robert Klement
2. Professor Dr. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24.2.1960

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Einleitung.	
B. Die Niedertemperatur-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate sowie verwandter Verbindungen.....	7
1. Alkali-Erdalkali-Arsenate	7
a. Darstellung der Alkali-Erdalkali-Arsenate .	7
b. Dichten der Alkali-Erdalkali-Arsenate	9
2. Versuche zur Darstellung von Einkristallen der Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Arsenate	12
a. Darstellung der Alkali-Erdalkali-Phosphate nach Ditte und Ouvrard	12
b. Aus Schmelzen von Natriummetaphosphat	13
c. Darstellung der Alkali-Erdalkali-Arsenate nach Ditte und Ouvrard	16
d. Aus Schmelzen von Natriumpolyarsenat	18
3. Kristallchemie der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate sowie Blei-substituierter Verbindungen	20
a. Auswertung der Röntgendiagramme der Niedertemperatur-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate	20
b. Auswertung der Röntgendiagramme der Niedertemperatur -Formen der Alkali-Blei-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate	31
4. Schwermetall-Analoga der Alkali-Erdalkali-Phosphate	37
a. Darstellung der Silber-Erdalkali-Phosphate	37
b. Eigenschaften und Röntgendiagramme der Silber-Erdalkali-Phosphate	38
c. Darstellung von Silber-Blei-Phosphat, -Arsenat und -Vanadat	39
d. Eigenschaften von Silber-Blei-Phosphat, -Arsenat und -Vanadat	41
e. Versuche zur Darstellung von Alkali-Erdalkali-Manganaten (V) und -Chromaten (V)	42

C. Die Hochtemperatur-Formen der Alkali-Erdalkali- Phosphate, -Arsenate und -Vanadate sowie ver- wandter Verbindungen	45
1. Die Theorie der Verschiebungsumwandlung	45
2. Ausführung der Hochtemperatur-Aufnahmen und deren Auswertung	51
a. Die hexagonalen Hochtemperatur-Formen ...	51
b. Eine dritte Modifikation des Natrium-Cal- cium-Vanadates	64
3. Die thermische Beständigkeit der Alkali-Erd- alkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate ..	65
D. Zusammenfassung	72
E. Literaturverzeichnis	74

A. Einleitung

Die erste Bearbeitung der Alkali-Erdalkali-Phosphate $\text{Me}^{\text{I}} \text{Me}^{\text{II}} \text{PO}_4$ erfolgte bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts durch die französischen Forscher Ditte (1) und Ouyard (2), die einige dieser Verbindungen durch Reaktion verschiedener Ausgangsmaterialien in geschmolzenem Natrium- oder Kaliumchlorid darstellten. Die Autoren gaben an, wohlausgebildete Kristalle, beispielsweise hexagonales Natrium-Calcium-Phosphat Na Ca PO_4 , erhalten zu haben. Später bemühte sich Bredig (3) - allerdings vergebens - um die Darstellung von Einkristallen, mit deren Hilfe eine genaue Lösung des Strukturproblems dieser Verbindungsgruppe möglich gewesen wäre, und auch im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche in dieser Richtung unternommen, die ohne Erfolg blieben.

Die Darstellung des Kalium-Magnesium-Arsenates durch Reaktion im festen Zustand beschreibt schon H. Rose (4) um die Mitte des 19. Jahrhunderts. Später waren es dann wieder Ditte (1) und Ouyard (2), die Alkali-Erdalkali-Arsenate in Schmelzen von Natrium- und Kaliumchlorid erhielten. Die von den Autoren beschriebenen wohlausgebildeten Kristalle ließen sich jedoch beim Nacharbeiten ihrer Versuche, wie später gezeigt wird, wiederum nicht erhalten.

Eine eingehende Untersuchung der Alkali-Erdalkali-Phosphate vom kristallchemischen Standpunkt aus erfolgte dann seit 1937 durch Bredig und Mitarbeiter (5), Schleede und Mitarbeiter (6), O'Daniel und Tscheischwili (7) sowie Klement und Dihn (8). Bredig wies zum ersten Male darauf hin, daß die Niedertemperatur- (NT) -Formen von Natrium-Calcium-Phosphat und Kaliumsulfat strukturell eng miteinander verwandt seien. O'Daniel und Tscheischwili bezweifelten dies unter Hinweis darauf, daß beim Kaliumsulfat mit seinem großen Kation die glitterenergetische Absättigung nur mit

einer hohen Koordination stattfinden könne, die jedoch im Natrium-Calcium-Phosphat mit seinen vergleichsweise kleineren Kationen nicht denkbar sei. Bredig berechnete jedoch dann die Gitterkonstanten der genannten Verbindung unter Berücksichtigung der Isomorphie mit Kaliumsulfat und fand dieselbe Raumgruppe D_{2h}^{16} , wie sie dem Kaliumsulfat zukommt. Großes Interesse beanspruchte auch die Frage der Polymorphie des Natrium-Calcium-Phosphates. Eine Hochtemperatur- (HT)-Form wurde sowohl von Bredig als auch von Schleede gefunden, ließ sich jedoch stets nur durch einen Zusatz von Natriumcarbonat stabilisieren, dessen Menge etwa ein Formelgewicht auf vier Formelgewichte des Natrium-Calcium-Phosphates betrug. Ein derartiger Effekt ist nicht nur auf den hier beschriebenen Fall beschränkt, auch die HT-Formen anderer Verbindungen lassen sich nur durch Zusätze beständig erhalten. Bredig erwähnte noch zwei Modifikationen von Kalium-Calcium-Phosphat, von denen die HT-Form wiederum nur durch Kaliumcarbonat stabilisiert wurde. Diese zuerst von Klement und Dihn bestrittene Angabe bestätigte sich nun im Rahmen dieser Arbeit, jedoch sind die Unterschiede im Röntgendiagramm der NT-Form und der HT-Form äußerst gering.

Bredig erkannte dann auch die HT-Formen von Kaliumsulfat einerseits und Natrium- bzw. Kalium-Calcium-Phosphat andererseits als isotyp, ordnete diese Verbindungen der Raumgruppe D_{3d}^3 zu und bestimmte ihre Gitterkonstanten. Nach Fischmeister (9) stehen die NT- und die HT-Form im Verhältnis von Pseudosymmetrie zu Symmetrie zueinander. Gleiche Verhältnisse postulierte Bredig bei einer größeren Anzahl von Verbindungen des allgemeinen Formeltyps A_2XO_4 .

Das Interesse an den beiden Alkali-Calcium-Phosphaten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß sie wesentliche Bestandteile der bei der Thomasstahl-Erzeugung anfallenden Schlacken darstellen (Trömel (10)) und im Rhenania-Phos-

phat vorkommen, also als Düngemittel von Bedeutung sind. Die Citratlöslichkeit derartiger Substanzen, die für ihren Wert als Düngemittel ausschlaggebend ist, unterscheidet sich dabei je nach der Modifikation.

Aus den Arbeiten von Klement und Dihm (8) folgt, daß im Apatit das Calcium durch andere Erdalkali-Metalle, ferner durch Blei und Cadmium ohne Änderung der Kristallstruktur ersetzt werden kann. Klement und Steckenreiter (11) untersuchten, ob entsprechend auch in Alkali-Calcium-Phosphaten das Calcium durch Strontium und Barium ausgetauscht werden kann. Die den Natrium- und Kalium-Calcium-Phosphaten analogen Verbindungen des Strontiums und Bariums wurden dargestellt. Die Verfasser beschrieben hiervon auch HT-Formen, die erhalten wurden, indem man aus den Phosphaten mit etherischer Kollodium-Lösung als Bindemittel Stäbchen formte, diese in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme schmolz und diese Schmelze durch Abtropfenlassen in eine kalte Porzellschale rasch abkühlen ließ.

Die Autoren fanden bei allen Alkali-Erdalkali-Phosphaten außer Kalium-Calcium-Phosphat eine HT-Form. Bemerkenswerterweise glichen sich im Gegensatz zu den NT-Formen die HT-Formen des Natrium- und Kalium-Strontium-Phosphates, ferner waren die HT-Modifikationen des Natrium- und Kalium-Barium-Phosphates einander sehr ähnlich. Von Kresse (12) wurde röntgenographisch und durch Analyse eindeutig festgestellt, daß hierbei eine Zersetzung der Verbindungen eintrat, wobei schließlich tertiäre Erdalkali-Phosphate entstanden, während tertiäre Alkali-Phosphate bei der hohen Schmelztemperatur teilweise verdampften. Das Entstehen der Erdalkali-Phosphate erklärt zwanglos die soeben beschriebenen Verhältnisse bei den vermeintlichen HT-Formen. Eine Theorie von Dietzel (13) über den Zusammenhang zwischen der Beständigkeit von Silikaten

und Phosphaten mit der Differenz von deren Kationenfeldstärken bot eine Erklärung dafür, weshalb beim Kalium-Calcium-Phosphat keine Zersetzung auftrat. Die Frage, ob es tatsächlich HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate außer bei Natrium- und Kalium-Calcium-Phosphat gibt, war somit wieder völlig offen.

Schließlich wurden die Untersuchungen noch auf die korrespondierenden Arsenate und Vanadate ausgezehnt. Für die nahen Beziehungen zwischen Phosphor und Vanadium gibt es viele Beispiele. So fand Bachmann (14), daß beim Glühen von Descloizit $Pb (Zn, Cu)/OH/VO_4$ bei etwa $800^{\circ}C$ ein Vanadat-Oxyd-Gemisch entsteht, das zur Hauptsache aus Bleiorthovanadat besteht. Bachmann konnte zeigen, daß diese Verbindung mit den Orthophosphaten von Barium und Strontium isotyp ist. Auf Grund dieser Beziehungen gelang die Strukturbestimmung des Bleiorthovanadates. Lippert (15) stellte zum ersten Male die Alkali-Erdalkali-Vanadate her und wies die Diadochie zwischen Phosphor und Vanadium in beschränktem Umfange nach. Auch Leppmeier (16) untersuchte, ob ein diadocher Ersatz des Phosphors in Alkali-Erdalkali-Phosphaten durch Vanadium möglich ist. Für das Auftreten gleichen Gittertyps bei Kristallen sind nach Goldschmidt das Verhältnis der Ionenradien der Gitterbausteine zueinander, die Ähnlichkeit der Polarisations-eigenschaften, die Koordinationszahl und in diesem Falle die Ähnlichkeit des mittleren Abstandes der diadochen Atome gegen Sauerstoff ausschlaggebend. Phosphor und Vanadium entsprechen diesen Kriterien, denn beide haben die gleiche Koordinationszahl gegen Sauer-

stoff, der Ionenradius des P^{5+} -Ions beträgt 0,35 Å, der des V^{5+} -Ions 0,59 Å, während der mittlere Abstand des P^{5+} -Ions gegen Sauerstoff 1,65 Å, der des V^{5+} -Ions 1,85 Å ist.

Leppmeier konnte demzufolge auch Diadochie nachweisen. In dieser Arbeit sollte nun Klarheit geschaffen werden über die Struktur der NT-Form der Alkali-Erdalkali-Phosphate. Zwar hatte man das Natrium- und Kalium-Calcium-Phosphat, wie schon erwähnt, der Raumgruppe D_{2h}^{16} zugeordnet, in die Bengtsson (17) auch die isotypen Verbindungen Rubidium-Barium-Phosphat und Rubidiumsulfat einbezog, doch bestand bisher über die Verhältnisse bei den Alkali-Erdalkali-Phosphaten mit mittleren Kationenradien immer noch Unklarheit, obwohl ihre Zuordnung zur gleichen Raumgruppe doch nahe lag.

Wie bei den Phosphaten, so wurde auch bei den Arsenaten und Vanadaten erst einmal versucht, Einkristalle zu erhalten, um dann mittels Drehkristall-Aufnahmen genauen Aufschluß über die Dimensionen der Elementarzelle zu erhalten. Als das nicht gelang, wurden die Pulveraufnahmen durch Vergleich mit bereits indizierten Diagrammen ausgewertet. Ein gewisses Kriterium für die Stichhaltigkeit der Berechnungen bildete dabei die pyknometrische Dichte, die jeweils mit der röntgenographisch berechneten verglichen wurde.

Nachdem durch die früheren Untersuchungen (12) die Frage der Existenz von HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, abgesehen von Natrium- und Kalium-Calcium-Phosphat, neu aufgeworfen worden war, sollte dieses Problem mit Hilfe einer HT-Röntgenkamera nochmals bearbeitet werden, zumal da früher die Stabilisierung der HT-Formen anderer Alkali-Erdalkali-Phosphate durch Zusätze nicht gelungen war. Die so gefundenen HT-Formen sollten dann nach Möglichkeit hexagonal indiziert werden, analog denen von Kaliumsulfat und Natrium-Cal-

cium-Phosphat. Ferner war eine Ausdehnung der Untersuchungen auf die entsprechenden HT-Formen der Arsenate und Vanadate vorgesehen.

Die Ersetzbarkeit der Erdalkali-Metalle in den Alkali-Erdalkali-Phosphaten und -Vanadaten durch Blei war bereits durch Klement, in den -Arsenaten durch Wondratscheck (18) untersucht worden. Offen stand aber noch weitgehend die Frage, ob sich diese Verbindungen auch strukturell unter die entsprechenden Erdalkali-Verbindungen einordnen lassen und ob hier ebenfalls HT-Formen möglich sind.

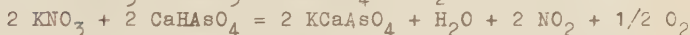
Schließlich sollte noch versucht werden, das Alkali-Ion durch ein einwertiges Schwermetall mit einem Ionenradius gleicher Größe, etwa Silber, zu ersetzen und Verbindungen mit der Schwermetallkombination Silber-Blei darzustellen. Auch hier galt die Aufmerksamkeit wieder der Indizierung der Pulverdiagramme der NT-Formen und der eventuellen HT-Formen.

B. Die Niedertemperatur-Formen der Alkali-Erdalkali-
Phosphate, -Arsenate und -Vanadate sowie verwandter
Verbindungen.

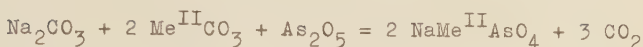
1. Alkali-Erdalkali-Arsenate

a. Darstellung der Alkali-Erdalkali-Arsenate

Die in der Einleitung zitierten Darstellungsmethoden für Alkali-Erdalkali-Arsenate durch Reaktion in Salzschnmelzen sind unbefriedigend. Die schon von H. Rose (4) vorgeschlagene Sinterung geeigneter Ausgangsstoffe erscheint besser. Es bieten sich dafür folgende vier Reaktionsweisen an:



Sie gehen alle von einem Alkali- bzw. Ammonium-oder einem Erdalkalisalz der Arsensäure aus, also von Verbindungen, die zuvor hergestellt werden müssen. Es ist zu versuchen, ob nicht direkt eine Darstellung aus käuflichem Arsenpent-oxyd nach dem Schema

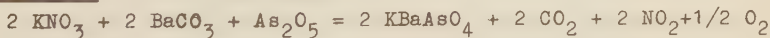


möglich sei. Nun läßt sich zwar nach Szarvasy und Messlinger (19) das Arsenpentoxyd bei 55 °C unzersetzt trocknen, bei höherem Erhitzen an der Luft tritt jedoch eine Zersetzung nach dem Gleichgewicht



ein. Nach Untersuchungen von Weidenbach (20) ist Arsenpentoxyd aber noch bei 800°C stabil, wenn es im CO₂-Strom erhitzt wird. Thermodynamisch ist der CO₂-Partialdruck über einem Alkali- oder Erdalkali-Carbonat eine eindeutige Funktion der Temperatur. Bei Anwesenheit von Stoffen, die bei erhöhter Temperatur mit den Carbonaten zu reagieren vermögen, wie Arsenpentoxyd, ist der Dissoziationsdruck wesentlich höher als bei reinem Carbonat, welches sich bei 800°C oder auch 1000 °C kaum zersetzen würde. Erst diese gesteigerte CO₂-Abspaltung macht die Reaktion möglich und läßt zugleich das Überleiten von Kohlendioxyd überflüssig erscheinen. Das Vorhandensein basischer Stoffe dürfte auch schon an sich der Zersetzung des Arsenpentoxyds entgegenwirken, so daß man unbesorgt die in stöchiometrischen Mengen abgewogenen und durch Sieben gut gemischten Reaktionskomponenten zuerst auf 800°C, später dann auf 1000°C erhitzen kann. Die Vollständigkeit des Umsatzes läßt sich dabei durch die Bestimmung des Glühverlustes beurteilen.

Beispiel: Für die Umsetzung



wurden 24,363 g des Reaktionsgemisches eingewogen, 2 Stunden

auf 800°C erhitzt, dann nochmals gepulvert und durch Sieben gemischt, um anschließend weitere 4 Stunden bei 1000°C gesintert zu werden. Der Glühverlust betrug 5,780 g, berechnet wurden 5,773 g. Der tatsächliche Glühverlust belief sich also auf 100,1 % der Theorie. Um exakt zu beweisen, daß es sich bei den erhaltenen Substanzen tatsächlich um Alkali-Erdalkali-Arsenate handelt, wurde Kalium-Calcium Arsenat einmal aus $\text{KNO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{As}_2\text{O}_5$, zum anderen Mal aus $\text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{CaCO}_3$ dargestellt. Von beiden Substanzen wurden Pulveraufnahmen gemacht und diese verglichen. Es ergaben sich zwischen den auf verschiedene Weise dargestellten Produkten röntgenographisch keine Unterschiede.

Die nach diesem Verfahren gewonnenen Alkali-Erdalkali-Arsenate sind farblose, teils graustichige Substanzen, deren Schmelzpunkte wesentlich tiefer liegen als die der entsprechenden Phosphate und noch etwas niedriger sind als die der Vanadate.

b. Dichten der Alkali-Erdalkali-Arsenate

Die Bestimmung der Dichten der hier untersuchten Substanzen stellt eine wertvolle Ergänzung röntgenographischer Pulveraufnahmen dar, läßt sich doch bei ungefährrer Kenntnis des spezifischen Gewichtes die Anzahl (Z) der in der Elementarzelle enthaltenen Formeleinheiten berechnen. Sie muß stets eine ganze Zahl sein. Abgesehen von 1 und 3 treten fast nur gerade Zahlen auf. Sind die Dimensionen der Elementarzelle, die sich aus der Indizierung der Pulveraufnahmen ergeben, bekannt, dann läßt sich nach der Formel

$$d = Z \cdot F \cdot m_H / V$$

die Dichte d berechnen. F ist das Gewicht einer Formeleinheit, m_H die Masse eines Wasserstoffatoms ($1,66 \cdot 10^{-24}$ g) und V das Volumen der Elementarzelle. Ein Vergleich der experimentell gefundenen mit der röntgenographisch berechneten Dichte stellt ein Kriterium für die Richtigkeit der Indizierung dar. Der Zusammenhang zwischen Kristallsystem und Dichte läßt es verständlich erscheinen, daß eine Modifikationsänderung auch zu einem abweichenden spezifischen Gewicht führen muß. Dichtemessungen können daher auch über eine eventuelle Polymorphie Aufschluß geben.

Für die Dichtemessungen wurden Schliffpyknometer nach Johnston und Adams (21) verwendet. Sämtliche Messungen wurden in einem Thermostaten bei 25°C ausgeführt. Zuerst wurde der Inhalt der Pyknometer bestimmt, indem man sie mit Wasser füllte und dessen Gewicht ermittelte. Der Inhalt betrug durchschnittlich 5 cm. Als Sperrflüssigkeit diente bei den Dichtemessungen über Natrium getrocknetes und destilliertes Xylol, dessen spezifisches Gewicht zu 0,8489 bestimmt wurde, wobei die letzte Stelle als unsicher anzusehen ist (Mittelwerte aus vier Bestimmungen: 0,8490; 0,8490; 0,8488; 0,8488). Es wurde dann der Xylolinhalt der Pyknometer gemessen. Die Einwaagen an der zu untersuchenden Substanz betrugen bis zu 4 g. Auf das eingewogene Alkali-Erdalkali-Arsenat wurde so viel Xylol gegeben, daß das Präparat gerade bedeckt war. Die halbgefüllten Pyknometer wurden in einem Exsikkator evakuiert, um eingeschlossene Luftbläschen zu entfernen. Meistens hatte die Blasenentwicklung nach einer halben Stunde völlig aufgehört, die Substanz war dann ganz von Sperrflüssigkeit benetzt. Nach vollständiger Füllung mit Xylol wurden die Pyknometer in das Wasserbad eines Thermostaten gestellt, wo nach etwa einer Stunde vollständiger Wärmeausgleich eintrat. Dann konnte man die Schliffverschlüsse aufsetzen und nach sorgfälti-

gem Abtrocknen auswiegen. Das Wiegen wurde stets mehrmals wiederholt, bis gut übereinstimmende Ergebnisse vorlagen. Von jedem Stoff wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und der Mittelwert berechnet.

Tabelle 1

Dichten der Alkali-Erdalkali-Arsenate

Substanz	Bestimmung 1	Bestimmung 2	Mittelwert
KBaAsO_4	4,34	4,34	4,34
KSrAsO_4	3,96	3,95	3,95
KCaAsO_4	3,24	3,25	3,24
NaBaAsO_4	4,52	4,52	4,52
NaSrAsO_4	3,98	3,98	3,98
NaCaAsO_4	3,46	3,45	3,45

Die Dichten der Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Vanadate sind bereits früher (12,15,16) bestimmt worden, sie sind in den Tabellen auf Seite 29 und 36 angeführt. Bei den unabhängig voneinander ausgeführten Bestimmungen ergab sich teilweise gute Übereinstimmung, es traten aber auch Abweichungen auf, die über den Rahmen der Meßfehler hinausgehen dürften. Sie sind wahrscheinlich auf die unterschiedliche Vorbehandlung der jeweiligen Substanzen zurückzuführen. Während die anderen Autoren bei ihren Bestimmungen von lediglich gesinterten Substanzen ausgingen, wurden die Verbindungen für diese Messungen zur besseren Homogenisierung

zuvor im Rhodium-Schiffchen ⁺⁾ geschmolzen, wobei es im Gegensatz zum Schmelzen in der Gebläseflamme zu keinem nachweisbaren Verlust an Alkaliphosphat kommt. Eine Entmischung in Alkali- und Erdalkali-Phosphat bzw. -Arsenat oder -Vanadat, wie sie HT-Aufnahmen bei 1000°C zum großen Teil zeigen, war bei den aus der Schmelze abgekühlten Stoffen nicht mehr nachzuweisen. Die allgemein bessere Übereinstimmung der pyknometrisch gemessenen Dichten der vorher geschmolzenen Substanzen mit den röntgenographisch ermittelten bestätigt die Annahme, daß durch das Schmelzen eine Homogenisierung erreicht wurde, die anderweitig schwer nachweisbar ist.

2. Versuche zur Darstellung von Einkristallen der Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Arsenate.

a. Darstellung der Alkali-Erdalkali-Phosphate nach Ditte und Ouvrard.

Klarheit über die Kristallstruktur der Alkali-Erdalkali-Phosphate ließe sich nur beim Vorliegen von Einkristallen zur Herstellung von Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen gewinnen. Hierauf hatte schon Bredig (3) hingewiesen, zugleich aber bezweifelt, ob es gelingen werde, wohlausgebildete Kristallindividuen zu erhalten. Frühere Versuche (12), aus der Schmelze der Alkali-Erdalkali-Phosphate Einkristalle zu erhalten, schlugen fehl. Es wurden daher die Versuche von Ditte (1) und Ouvrard (2) nachgearbeitet, die die angebliche Herstellung wohlausgebildeter Kristalle von Alkali-

⁺⁾ Das Rhodium-Schiffchen wurde in dankenswerter Weise von der Firma W.C. Heraeus, Hanau, leihweise zur Verfügung gestellt.

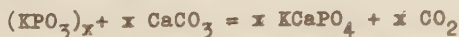
Erdalkali-Phosphaten und -Arsenaten beschrieben hatten.

Nach Ditte wurde 1 g tertiäres Calciumphosphat mit 50 g Kaliumchlorid gemischt und der Schmelze mehr als 11 % tertiäres Natriumphosphat portionsweise zugesetzt. Der langsam erkaltete Schmelzkuchen wurde mit kaltem Wasser ausgelaut. Der so erhaltene Rückstand wurde durch das Pulverdiagramm als Natrium-Calcium-Phosphat identifiziert, Einkristalle erhielt man jedoch auch im Laufe zahlreicher Versuche mit abgeänderten Versuchsbedingungen nicht, vielmehr glich das Produkt unter dem Mikroskop unregelmäßigen, kieselsteinähnlichen Körnern.

Der Vorschrift von Ouvrard zufolge trug man in eine Schmelze von Natriumpyro- oder Orthophosphat Calciumoxyd ein. Zur besseren Kristallisation wurde, wie vom Autor vorgeschlagen, teilweise Natriumchlorid zugegeben. Die Schmelzen wurden langsam abgekühlt und mit kaltem Wasser ausgezogen. Kristalline Produkte erhielt man nicht. Eine nähere Untersuchung unterblieb, weil es hier lediglich auf die Darstellung von Einkristallen ankam.

b. Aus Schmelzen von Natriummetaphosphat

Schon früher (12) war auf eine neue Darstellungsweise für Alkali-Erdalkali-Phosphate hingewiesen worden. Hierbei geht man von Alkalipolyphosphaten wie Kurrolschem Salz aus:



Stöchiometrische Mengen der beiden Reaktionskomponenten wurden durch Sieben gut gemischt und bei 1000°C 6 Stunden lang gesintert. Es wäre denkbar, zur gleichen, eventuell gut kristallisierten Verbindung zu gelangen, indem man zu

einer Schmelze von Alkalimetaphosphat Calciumcarbonat bzw. Calciumoxyd zusetzte. Für diese Versuche konnte Kurrolsches Salz nicht verwendet werden, weil es wasserunlöslich ist und ein Auslaugen der Schmelze daher nicht möglich gewesen wäre. Es boten sich aber die wasserlöslichen Verbindungen Natriumtri- und tetrametaphosphat an, z.B.:



Um ein möglichst langsames Auskristallisieren zu gewährleisten, wurden zwei Prozellantiegel verschiedener Größe ineinandergestellt und der Raum zwischen ihren Wandungen mit Schamotte-Pulver ausgefüllt. In dieses Schutzgefäß, welches mit einem massiven Degussit-Deckel verschlossen werden konnte, kam der eigentliche Schmelztiegel. In die Schmelze von Natriumtrimetaphosphat, welches durch Umkristallisieren gereinigt worden war, wurde bei 1 000°C Calciumoxyd eingetragen. Um zu einem Kristallniederschlag zu gelangen, mußte eine beträchtliche Menge Erdalkalioxyd verwandt werden, weil sich sonst lediglich das wasserlösliche Calciumtrimetaphosphat bildete. Nach Zugabe von etwa 15 % CaO, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmelze, erhielt man nach langsamem Abkühlen, wobei die Temperatur des Simon-Müller - Ofens mit einem Widerstand langsam gesenkt wurde, und Auslaugen mit Wasser nadelförmige Kristalle, die mitunter eine Länge von mehreren Millimetern aufwiesen. Das Pulverdiagramm war jedoch von dem der NT- wie der HT-Form des Natrium-Calcium-Phosphates verschieden. Steigerte man die Calciumoxyd-Menge, dann füllte der Kristallniederschlag bald den ganzen Schmelztiegel aus, so daß sich das Auslaugen sehr schwierig gestaltete. Auf die Zusammensetzung der Kristalle hatte die vermehrte Zugabe aber keine Auswirkung.

Zur Analyse der Kristalle wurden 244,8 mg eingewogen und mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 in der H^+ -Form gerührt, bis sich die Substanz völlig aufgelöst hatte. Das Harz wurde sorgfältig ausgewaschen. In der Lösung wurde die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Die Kationen wurden aus dem Harz mit 3 n Salzsäure eluiert, das Calcium als Oxalat gefällt und mit n/10 Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Aus dem Filtrat der Calciumoxalatfällung wurde das Natrium als Sulfat bestimmt. Es wurden gefunden:

210,1 mg $Mg_2P_2O_7$	= 54,74 % P_2O_5
19,22 ml n/10 $KMnO_4$	= 22,01 % CaO
133,3 mg Na_2SO_4	= 23,76 % Na_2O
Summe	<u>= 100,51 %</u>

Daraus folgt das Atomverhältnis zu

$$Na_2O : CaO : P_2O_5 = 0,99 : 1,02 : 1,00.$$

In der Schmelze hat sich also Dinatrium-Calcium-Pyrophosphat unter Sprengung des Trimetaphosphat-Ringes nach der summarischen Gleichung $2 Na_3P_3O_9 + 3 CaO = 3 Na_2CaP_2O_7$ gebildet.

Eine Probe der Substanz wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und aufsteigend auf Schleicher & Schüll-Papier 2040 a mit saurem Lösungsmittel (70 ml Isopropanol, 10 ml destilliertes Wasser, 20 ml 20 %ige Trichloressigsäurelösung und 0,3 ml 25 %iger Ammoniak) chromatographiert. Es wurde ausschließlich Pyrophosphat gefunden, wie aus Vergleichen mit entsprechenden Testsubstanzen hervorging.

Das Dinatrium-Calcium-Pyrophosphat wurde bereits von Ouvrard (2) aus einer Schmelze von Ammonium-Natrium-Hydrogenphosphat $(NH_4) NaHPO_4$ durch Zugabe von Calciumoxyd und Auslaugen mit

Wasser erhalten, jedoch in der Zusammensetzung $8/9 \text{ Na}_2\text{O}$, $10/9 \text{ CaO}$, P_2O_5 .

Der Versuch wurde mit Natriumtetrametaphosphat wiederholt. Die röntgenographische Untersuchung der dabei erhaltenen nadelförmigen Kristalle ergab, daß es sich um die gleiche Substanz handelte wie bei der Natriumtrimetaphosphat-Schmelze: Auch hier wurde der Metaphosphatring unter Bildung von Dinatrium-Calcium-Pyrophosphat gesprengt. Dies erscheint bemerkenswert, weil bisher angenommen wurde, daß bei der Reaktion von Schmelzen sämtlicher Natriumm~~etaphosphat~~-phosphat-Formen mit Metalloxyden nur Orthophosphate entstehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es nicht möglich war, nach den Angaben von Ditte und Ouvrard wohlausgebildete Kristalle zu erhalten. Die Pulveraufnahmen der nach ihren Vorschriften hergestellten Substanzen waren wesentlich verschwommener als solche, die man von gesinterten Produkten erhielt. Aber auch die Darstellung der Alkali-Erdalkali-Phosphate aus Metaphosphat-Schmelzen war nicht möglich, man erhält dabei erdalkaliärmere Pyrophosphate.

c. Darstellung der Alkali-Erdalkali-Arsenate nach Ditte und Ouvrard.

Eine den Phosphaten analoge Darstellung der Alkali-Erdalkali-Arsenate ist ebenfalls von Ditte (1) und Ouvrard (2) beschrieben worden. Hier erschienen Versuche um so aussichtsreicher, als die entsprechenden Arsenate tiefer schmelzen und besser zu kristallisieren scheinen.

Es erfolgte also eine genaue Prüfung der Angaben der beiden französischen Forscher über die Darstellung der Alkali-Erdalkali-Arsenate. Man schmolz 50 g Kaliumchlorid und 7,5 g Kaliumpolyarsenat bei $1\,000^{\circ}\text{C}$ in der schon früher beschriebenen Weise und gab unter Rühren portionsweise 1 g Bariumoxyd zu, wobei die Bildung eines flockigen Niederschlages beobachtet wurde. Das nach Abkühlen und Auslaugen erhaltene Produkt zeigte teils überhaupt keine ausgebildeten Kristalle, teils lanzenblattförmige Gebilde, von denen einige zu Rosetten vereinigt waren. Das Pulverdiagramm der Substanz wies die Linien des Bariumorthoarsenates auf.

In gleicher Weise wurde auch noch die Darstellung von Kalium-Calcium-Arsenat nach Ditte nachgearbeitet und dabei ebenfalls nicht die gewünschte Verbindung erhalten.

Es dürfte sich bei der von Ditte beschriebenen Substanz um eine Gemisch aus Barium- und einer geringen Menge Kaliumarsenat handeln. Wie die Pulverdiagramme hoch erhitzter Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate, die an anderer Stelle noch besprochen werden, zeigen, treten beim Vorliegen derartiger Gemische fast stets nur die Linien des Erdalkali-Phosphates, -Arsenates oder -Vanadates hervor, wie es auch hier der Fall ist.

Da Ditte bei seinen Untersuchungen lediglich auf die Analysenergebnisse angewiesen war, diese aber zu fehlerhaften Schlüssen verleiten können, wie noch gezeigt wird, dürfte somit erwiesen sein, daß die Darstellung von Alkali-Erdalkali-Arsenaten, speziell von wohlausgebildeten Kristallen, auf dem von ihm vorgeschlagenen Wege nicht möglich ist.

d. Aus Schmelzen von Alkalipolyarsenat

Da die Polyarsenate der Alkalimetalle leicht wasserlöslich sind, lag es nahe, in Analogie zu den Metaphosphat-Schmelzen auch die Alkalipolyarsenat-Schmelzen zu untersuchen.

Meistens wurde mit dem leichter darzustellenden Kaliumpolyarsenat gearbeitet. Die Schmelzen wurden genau in der oben bereits bei den Metaphosphaten beschriebenen Weise vorgenommen.

Die erhaltenen Produkte scheinen von der Art ihrer Darstellung außerordentlich abhängig zu sein. So waren die aus einer Schmelze von Kaliumpolyarsenat und Calciumoxyd isolierten Kristalle röntgenographisch verschieden, je nachdem, ob man der Schmelze zur besseren Kristallisation Natriumchlorid zusetzte oder nicht. Bei Anwesenheit des Flußmittels wurden auch bei sorgfältigem Auswaschen in dem nicht wasserlöslichen Rückstand mehrere Prozent Chlor gefunden. In gleicher Weise wurden Natriumpolyarsenat und Bariumoxyd umgesetzt. In keinem Fall glichen jedoch die Pulveraufnahmen der so erhaltenen, meist gut kristallinen Produkte denen der auf andere Art dargestellten Alkali-Erdalkali-Arsenate.

Einige dieser Substanzen wurden analysiert, indem man Arsen- und Erdalkali-Oxyd bestimmte und aus der Differenz das Alkalioxyd errechnete. So ergab sich für die Produkte aus der Schmelze von Calciumoxyd in Kaliumpolyarsenat einmal ein Verhältnis



und bei einem anderen Versuch



Die Differenzen lassen sich dadurch erklären, daß Herstellung und Auslaugen der Schmelzen schwer unter den jeweils genau gleichen Bedingungen durchgeführt werden können.

Bei einer Schmelze von Natriumpolyarsenat und Bariumoxyd zeigten die gewonnenen Kristalle ein Atomverhältnis

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{BaO} : \text{As}_2\text{O}_5 = 0,55 : 1,81 : 1.$$

Die Analyse des Natrium-Barium-Arsenates gestaltet sich besonders einfach, wenn man die in verdünnter Salzsäure gelöste Substanz durch einen Anionenaustauscher in der Hydroxyl-Form laufen läßt, das so erhaltene Basengemisch acidimetrisch titriert und dann in der austitrierten Lösung das Barium komplexometrisch bestimmt. Das Arsen kann in einer zweiten Probe jodometrisch ermittelt werden.

Aus den oben genannten Zahlen ergibt sich, daß in diesem Falle nicht die Bildung von Dialkali-Erdalkali-Pyroarsenat stattfindet, wie in Analogie zu den Metaphosphaten zu erwarten wäre, sondern daß die Zusammensetzung eher der der Alkali-Erdalkali-Arsenate gleicht, ohne daß allerdings tatsächlich Vertreter dieser Verbindungsklasse entstehen. Die unterschiedliche Reaktionsweise wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in einer Schmelze von Polyarsenaten wie $(\text{KAsO}_3)_x$ oder $(\text{NaAsO}_3)_x$ die Beständigkeit der As-O-As-Brücken viel geringer ist als die der P-O-P-Brücken in den Metaphosphat-Schmelzen, der Zerfall in Orthoarsenate also wahrscheinlich viel leichter erfolgt.

Für eine Schmelze von Calciumoxyd in Kaliumpolyarsenat, dem zur besseren Kristallisation noch Natriumchlorid zugesetzt war, ergab sich ein Atomverhältnis

$$\text{K} : \text{Ca} : \text{AsO}_4 : \text{Cl} = 0,64 : 1,01 : 1 : 0,21.$$

Obwohl, abgesehen vom Chlor, die Verhältniszahlen von den vorhin zitierten nicht wesentlich verschieden sind, unterscheiden sich die Pulverdiagramme der Substanzen je nachdem, ob zur Schmelze Natriumchlorid zugegeben worden ist oder nicht. Diese Ergebnisse führen zu der Annahme, daß aus Polyarsenat-Schmelzen keine Alkali-Erdalkali-Arsenate definierter Zusammensetzung zu erhalten sind. Es dürfte sich vielmehr um Kristallgemische von je nach den Arbeitsbedingungen sehr schwankender Zusammensetzung handeln. Die Aufklärung dieser Beziehungen gehörte nicht zu den Zielsetzungen dieser Arbeit.

3. Kristallchemie der Alkali-Erdalkali-Phosphate,-Arsenate und -Vanadate sowie Blei-substituierter Verbindungen.

a. Auswertung der Röntgendiagramme der NT-Form der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate.

Da die Gewinnung von Einkristallen nach verschiedenen Verfahren nicht gelungen war, konnte die Berechnung der Gitterkonstanten der Verbindungen nur aufgrund der Pulverdiagramme erfolgen, die allerdings bei Substanzen niederer Symmetrie leicht zu Fehlern führen kann.

Die Aufnahmen wurden mit Kupfer-K α -Strahlung bei 25 kV und 23 mA oder bei 30 kV und 30 mA erhalten. Der Kameradurchmesser betrug 57,3 mm, die Belichtungszeit durchschnittlich 6, bei Arsenaten 4 Stunden. Wegen der Anregung der Eigenstrahlung der Präparate und der dadurch bedingten Unter-

grundschwärzung war bei den Vanadaten eine Abdeckung der Filme mit einer 0,1, bei Phosphaten und Arsenaten mit Erdalkalitionen hoher Ordnungszahl mit einer 0,1 oder 0,01 mm starken Aluminiumfolie notwendig. Die Belichtungszeit wurde in diesen Fällen auf maximal 8 Stunden verlängert.

Für die exakte Bestimmung von Gitterkonstanten werden durchwegs asymmetrische Aufnahmen nach Straumanis verwandt, weil bei diesem Verfahren die bei der Nachbehandlung des Filmes entstehenden Fehler ausgeglichen werden können. Die starke Untergrundschwärzung machte in vielen Fällen die Anwendung dieser Methode unmöglich, jedoch handelt es sich bei den vollständig indizierten Diagrammen durchwegs um Straumanis-Aufnahmen. Sie wurden auf einem Leuchttisch mit einem Glasmaßstab parallaxenfrei ausgemessen.

Während die Indizierung der Interferenzen bei Vertretern des tetragonalen und hexagonalen Kristallsystems aus Pulverdiagrammen möglich ist, können Pulveraufnahmen von rhombisch kristallisierenden Stoffen nur dann indiziert werden, wenn sehr ähnliche Diagramme vorhanden sind, aus denen sich durch Vergleich charakteristischer Linien die für die Indizierung erforderlichen Parameter berechnen lassen.

Nach Kenntnis der bereits einleitend beschriebenen Isomorphiebeziehungen zwischen Natrium-Calcium-Phosphat und Kaliumsulfat sowie zwischen Rubidium-Barium-Phosphat und Rubidiumsulfat lag es nahe, auch Alkali-Erdalkali-Phosphate mit Kationenradien zwischen diesen Extremen entsprechend zu indizieren.

Die Alkalisulfate haben die Raumgruppe D_{2h}^{16} - Fbmm und eine für orthorhombische Substanzen mit aufgelockerter Packung charakteristische Struktur. Das Achsenverhältnis ist in der pseudohexagonalen Zelle $a : b \sim \sqrt{3}$. Sie enthält vier Formeleinheiten. Die Vertreter der polymorphen Gruppe mit der allgemeinen Formel A_2XO_4 , der sowohl die Alkalisulfate als auch die Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate angehören, haben teils die Struktur des Kaliumsulfates, teils die des Aluminiumberyllates Al_2BeO_4 . Den Alkali-Erdalkali-Phosphaten spricht man, soweit sie bearbeitet wurden, die Kaliumsulfat-Struktur zu. Aluminiumberyllat-Struktur haben Bariumorthosilikat und γ -Calciumorthosilikat. Von der Struktur des Aluminiumberyllates unterscheidet sich die des Kaliumsulfates dadurch, daß sich keine Atome in den Symmetriezentren befinden. Es entfallen die Auslöschungsbedingungen für die spezielle Lage und es gelten die Auslöschungsgesetze von Ehrenberg und Hermann (22):

- h o o für $h = 2n$ vorhanden
- o k o für $k = 2n$ vorhanden
- o o l für $l = 2n$ vorhanden
- h o l für $l = 2n$ vorhanden
- h k o für $h + k = 2n$ vorhanden
- o k l in allen Kombinationen vorhanden.

Eine Indizierung des Kaliumsulfates unter Berücksichtigung dieser Bedingungen wurde bereits von O'Daniel und Tscheischwili (7) durchgeführt. Auch Bredig sowie Bengtsson gingen bei ihren Indizierungen von Alkali-Erdalkali-Phosphaten von der Voraussetzung aus, daß diese Verbindungen dem Strukturtyp des Kaliumsulfates gleichen. Dies wurde auch bei den folgenden Auswertungen von Pulveraufnahmen berücksichtigt. Die Indizierung von O'Daniel und Tscheischwili wurde zum Vergleich herangezogen. Zur Berechnung der Parameter K_1 , K_2

K_3 dienten dabei in erster Linie die charakteristischen Interferenzen 200,060 und 004. Damit ließen sich aus den Gleichungen für das rhombische System

$$\sin^2 \vartheta/2 = \frac{\lambda^2}{4a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2$$

die Gitterkonstanten berechnen. Die Werte der hieraus folgenden Dichte sind in den Tabellen 5,6 und 7 auf Seite 29 den pyknometrisch bestimmten gegenübergestellt. Die Gitterkonstanten des Natrium-Calcium-Phosphates wurden von Bredig (3) übernommen. Aus ihnen wurde noch das Achsenverhältnis, die röntgenographische Dichte sowie das Zellvolumen ermittelt. Die hier mitgeteilten Werte des Kalium-Calcium-Phosphates weichen von denen Bredigs etwas ab, entsprechen aber der pyknometrisch gemessenen Dichte besser.

Ein Vergleich zeigt, daß sich die Röntgendiagramme der entsprechenden Alkali-Erdalkali-Arsenate und -Vanadate sehr weitgehend gleichen, wohingegen die -Phosphate etwas abweichende Interferenzlagen zeigen, was damit zusammenhängen dürfte, daß das P^{5+} -Ion einen wesentlich kleineren Ionenradius hat als das As^{5+} - und das V^{5+} -Ion. Besonders stark tritt der Unterschied bei den Alkali-Erdalkali-Phosphaten mit Alkali- und Erdalkali-Ionen kleinen Durchmessers auf. (siehe Abb.1)

Da die Diadochie der Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Vanadate bereits durch Leppmeier (16) nachgewiesen wurde, müssen sich letztere genau so indizieren lassen wie die Phosphate. Die äußerst weitgehende Ähnlichkeit der Diagramme von Vanadaten und Arsenaten macht dann deren Auswertung leicht. Unter diesen Voraussetzungen gelang es, die Gitter-

konstanten mehrerer Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate zu bestimmen, wobei allerdings nur bei den in Tabelle 2 bis 4 angeführten Substanzen eine vollständige Indizierung erfolgte, während die Angaben bei den sonstigen Verbindungen nur auf dem Vergleich charakteristischer Linien fußen.

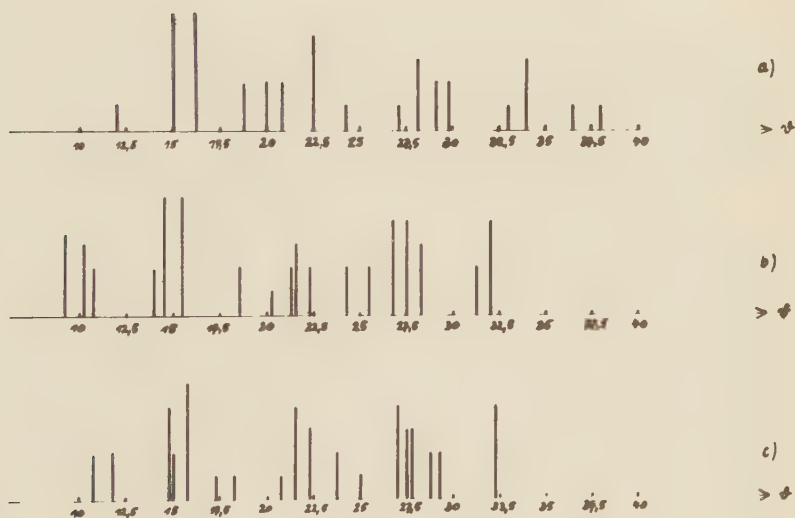


Abbildung 1:

Strichdiagramme von KCaPO_4 , Film-Nr. 501, (a);
 KCaAsO_4 , Film-Nr. 587, (b);
 KCaVO_4 , Film-Nr. 472, (c).

Jeweils die ersten 20 bis 25 Indizes der folgenden Tabellen stimmen sehr gut mit denen des Kaliumsulfates überein, in den höheren Ordnungen treten dann Abweichungen auf, wie sie auch in der Gegenüberstellung der Indizierungen von Kaliumsulfat und Bariummorthosilikat bei O'Daniel und Tscheischwili (7) zu bemerken sind. Die Auslöschungsgesetze sind streng beachtet. Die Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten dürften sich im Rahmen der durch die Messgenauigkeit gezogenen Grenzen halten.

Die in den Tabellen 5 bis 7 angeführten röntgenographisch und pyknometrisch bestimmten Zellvolumina wurden in Abbildung 2 bis 4 in Abhängigkeit vom Formelgewicht graphisch dargestellt. Bemerkenswert ist dabei der gut übereinstimmende Verlauf zwischen den theoretischen und den experimentell gewonnenen Kurven bei Arsenaten und Vanadaten.

Abgesehen vom Natrium-Barium-Phosphat ist die pyknometrisch gemessene Dichte jeweils geringer als die röntgenographisch ermittelte. Bei den Werten für die Zellvolumina verhält es sich entsprechend umgekehrt. Die niedrigeren, beim Pyknometer-Verfahren erhaltenen Werte lassen sich damit erklären, daß während der Messung wahrscheinlich die Substanz nicht vollständig durch die Sperrflüssigkeit benetzt war.

Tabelle 2

Indizierung von KSrPO_4 , NT-Form, Film-Nr. 502
(Straumanis-Aufnahme)

$$\sin^2 \psi/2 = 0,01945 h^2 + 0,0062 k^2 + 0,01133 l^2$$

	$\psi/2$ korrr.	$\sin^2 \psi/2$ exp.	$\sin^2 \psi/2$ ber.	h k l	I	$\psi/2$ korrr.	$\sin^2 \psi/2$ exp.	$\sin^2 \psi/2$ ber.	h k l
n	9,2	0,0256	0,0248	0 2 0	s(d)	35,5	0,3372	0,3360	4 2 0
s	11,0	364	370	1 1 1'	s	36,6	3555	3557	1 5 4
n	13,7	561	556	1 2 1'	m	38,0	3790	3783	4 3 1
ss	14,6	635	648	1 0 2	s	39,1	3978	3968	0 8 0
ssst	15,3	696	710	1 1 2	s	40,0	4132	{4121	3 3 4
ssst	16,2	778	778	2 0 0	s	40,6	4235	{4141	2 5 4
ss	18,0	955	953	2 1 1	s	41,3	4356	4252	1 7 3
ss	18,7	1028	1026	2 2 0	ss	41,7	4425	4335	1 1 6
s	19,0	1060	1082	0 1 3	ss	42,4	4547	4421	0 8 2
s	19,7	1136	1139	2 2 1	s	43,5	4738	4557	4 4 2
s	20,4	1215	1206	1 3 2	ss	44,0	4826	4746	2 8 0
ss	20,8	1261	1276	1 1 3	ss	44,4	4895	4831	1 3 6
m	21,4	1331	{1293	2 1 2	s	45,2	5035	4902	3 7 1
st	22,5	1464	{1300	1 4 1	ss	45,7	5122	5045	1 7 4
s	23,3	1565	1479	2 2 2	ss	46,8	5314	{5124	4 4 3
ss	24,5	1720	1578	0 3 3	ss	47,4	5418	{5135	0 9 1
s(d)	25,2	1813	1744	1 5 0	ss	48,0	5523	5316	5 0 2
s-m	26,7	2019	1813	0 0 4	ss	49,4	5765	5415	2 3 6
ss	27,3	2104	2007	1 0 4	ss	49,9	5851	5534	5 3 1
m	28,2	2233	2112	3 2 1	s	50,6	5971	5766	2 8 3
s-m	28,8	2321	2232	0 6 0	ss	51,4	6108	5843	2 6 5
s	29,9	2485	2309	3 3 0	ss	53,3	6428	5975	1 8 4
s	30,2	2530	2452	3 2 2	ss	54,6	6644	6110	0 3 7
s	30,8	2622	2540	1 6 1	ss	55,8	6841	6407	2 5 6
ss	31,9	2792	2591	2 0 4	ss	57,1	7050	6653	0 10 2
ss	32,4	2871	2805	0 4 4	s	58,2	7223	6848	1 10 2
ss	33,2	2998	2880	1 6 2				7080	4 8 0
m	33,8	3095	2999	1 4 4				7233	5 3 4
			3089	1 1 5					

$$a = 5,51 \text{ \AA}, b = 9,76 \text{ \AA}, c = 7,22 \text{ \AA}, a : b : c = 0,565 : 1 : 0,740, \\ Z = 3,96$$

Tabelle 3

Indizierung von NaBaAsO_4 , NT-Form, Film-Nr. 790,
(Straumanis-Aufnahme)

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,01785 h^2 + 0,00584 k^2 + 0,01099 l^2$$

I	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2$ exp.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l	I	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2$ exp.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l
s	10,8	0,0351	0,0347	1 1 1	s-m	32,2	0,2840	0,2856	4 0 0
ss	12,3	454	440	0 0 2	ss	33,1	2982	2984	1 1 5
ss	14,4	618	618	1 0 2	s	35,8	3422	3423	3 1 4
sst	15,1	679	677	1 1 2	s	36,4	3521	2529	4 2 2
sst	15,5	714	714	2 0 0	ss	37,4	3689	3695	2 2 5
ss	16,6	816	814	1 3 1	ss	39,5	4046	4026	1 8 1
ss	18,4	996	965	0 3 2	ss	40,4	4201	4207	0 5 5
ss	18,9	1049	1048	0 1 3	ss	41,5	4391	4386	1 5 5
ss	20,5	1226	1223	1 4 1	ss	42,9	4634	4614	4 0 4
m-st	21,8	1379	1387	2 2 2	ss	43,9	4808	4799	1 7 4
ss	24,3	1693	1693	1 3 3	s	44,7	4948	4958	4 6 0
ss	24,8	1759	1748	1 5 1	ss	48,3	5575	5563	3 0 6
s	26,5	1991	1758	0 0 4	ss	49,6	5799	5797	3 2 6
s	26,5	1991	1995	1 1 4	ss	51,1	6057	6059	0 6 6
m	27,3	2104	2102	0 6 0	ss	52,7	6328	6333	2 2 7
ss	29,8	2470	2472	2 0 4	ss	56,8	7002	7004	5 6 2
ss	30,9	2637	2628	1 5 3					
ss	31,4	2715	2706	2 2 4					
			2720	1 6 2					

$a = 5,75 \text{ \AA}$, $b = 10,06 \text{ \AA}$, $c = 7,33 \text{ \AA}$, $a : b : c = 0,572 : 1 : 0,729$,
 $z = 3,86$

Tabelle 4

Indizierung von NaCaVO_4 , NT-Form, Film-Nr. 792,
(Straumanis-Aufnahme)

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,01992 h^2 + 0,00604 k^2 + 0,01158 l^2$$

I	$\vartheta/2$ kor.	$\sin^2 \vartheta/2$ exp.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l	I	$\vartheta/2$ kor.	$\sin^2 \vartheta/2$ exp.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l
s	11,0	0,0364	0,0357	0 2 1	s-m	34,2	3159	3155	1 1 5
s	11,5	398	375	1 1 1	s-m	34,9	3274	3275	1 7 1
ss(d)	12,5	469	463	0 0 2	ss	36,5	3538	3562	1 5 4
ss(d)	13,8	569	557	1 2 1	ss	37,8	3757	3752	2 1 5
sst	15,5	714	723	1 1 2	st	39,4	4029	4027	0 6 4
sst	16,4	797	797	2 0 0				4201	1 7 3
ss	18,2	976	973	2 1 1	ss	40,4	4201	4220	2 7 2
ss	19,4	1103	1103	0 1 3	m	41,1	4321	4329	0 8 2
ss	20,1	1181	1206	1 3 2	ss	41,7	4425	4428	1 1 6
ss	20,8	1261	1260	2 0 2				4430	3 6 2
ss	21,4	1331	1320	2 1 2	ss	42,3	4529	4528	1 8 2
st	22,3	1440	1430	0 4 2	s	42,9	4634	4617	4 4 2
ss	22,8	1502	1502	2 2 2	s	44,2	4860	4868	3 7 1
m	23,4	1577	1586	0 3 3	ss	45,2	5035	5040	4 0 4
ss	24,7	1746	1763	2 4 0	s	45,9	5157	5156	5 1 1
st	25,5	1853	1853	0 0 4	s	47,2	5384	5362	4 6 0
ss	26,7	2019	2009	0 4 3	ss	48,2	5557	5555	1 9 2
m	27,2	2089	2081	2 2 3	ss(d)	49,7	5717	5705	2 8 3
m	27,8	2175	2174	0 6 0	s	50,6	5971	5987	5 3 2
st	28,4	2262	2256	3 0 2	ss	51,2	6074	6083	5 1 3
a	29,0	2350	2336	3 3 0	ss	53,6	6479	6476	2 5 6
ss	29,9	2485	2489	1 6 1	s-m	55,5	6792	6801	3 9 1
s	30,4	2561	2552	0 5 3	s-m	56,5	6954	6953	2 10 1
			2638	0 6 2	s-m	57,4	7097	7082	0 10 3
st	31,0	2653	2650	2 0 4	ss(d)	58,7	7301	7281	1 10 3
s	31,7	2761	2770	2 5 2	ss(d)	59,7	7455	7472	0 1 8
ss	32,2	2840	2837	1 6 2	s	60,6	7590	7610	1 0 8
s-m	32,9	2950	2955	0 1 5	s(d)	61,6	7738	7727	3 9 3

$$a = 5,45 \text{ \AA}, b = 9,89 \text{ \AA}, c = 7,14 \text{ \AA}, a : b : c = 0,551 : 1 : 0,722$$

$$Z = 3,92$$

Tabelle 5

Gitterkonstanten in Å und Dichten der Alkali-Erdalkali-Phosphate

l.m. r.	Subst.	a	b	c	a:b:c	$v_{r\ddot{o}}$ ($\text{\AA}^3$)	v_{pyk} ($\text{\AA}^3$)	$d_{r\ddot{o}}$	d_{pyk}	Formel- gewicht
31	KBaPO_4	5,63	10,18	7,44	0,553:1:0,731	426,2	435,7	4,23	4,14	271,43
02	$\text{KSrPO}_4 \text{ x)}$	5,51	9,76	7,22	0,565:1:0,740	388,3	393,6	3,80	3,75	221,70
12	KCaPO_4	5,44	9,74	7,51	0,559:1:0,771	398,7	400,2	2,90	2,89	174,15
98	NaBaPO_4	5,59	9,82	7,11	0,570:1:0,724	391,1	383,1	4,34	4,43	255,30
98	NaSrPO_4	5,40	9,57	7,33	0,564:1:0,766	378,5	392,6	3,61	3,48	205,60
--	$\text{NaCaPO}_4 \text{ xx)}$	5,21	9,32	6,83	0,559:1:0,733	332,0	339,1	3,17	3,10	158,05

Tabelle 6

Gitterkonstanten in Å und Dichten der Alkali-Erdalkali-Arsenate

l.m. r.	Subst.	a	b	c	a:b:c	$v_{r\ddot{o}}$ $\text{\AA}^3$	v_{pyk} $\text{\AA}^3$	$d_{r\ddot{o}}$	d_{pyk}	Formel- gewicht
5	KBaAsO_4	5,86	10,39	7,74	0,564:1:0,745	471,9	482,8	4,44	4,34	315,36
4	KSrAsO_4	5,70	10,04	7,46	0,567:1:0,743	426,5	446,8	4,14	3,95	265,63
7	KCaAsO_4	5,75	10,26	7,44	0,561:1:0,725	439,1	447,0	3,30	3,24	218,08
0	$\text{NaBaAsO}_4 \text{ x)}$	5,75	10,06	7,33	0,572:1:0,729	424,0	440,1	4,69	4,52	299,26
26	NaSrAsO_4	5,60	9,86	7,30	0,560:1:0,741	397,5	416,9	4,17	3,98	249,53
94	NaCaAsO_4	5,36	9,76	7,26	0,550:1:0,743	379,8	388,7	3,53	3,45	201,98

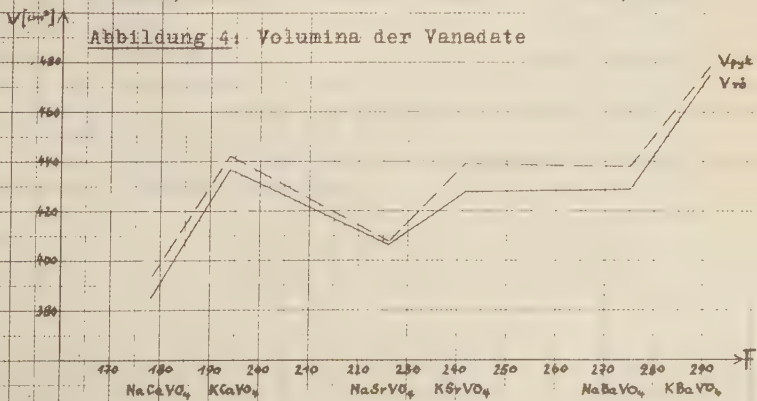
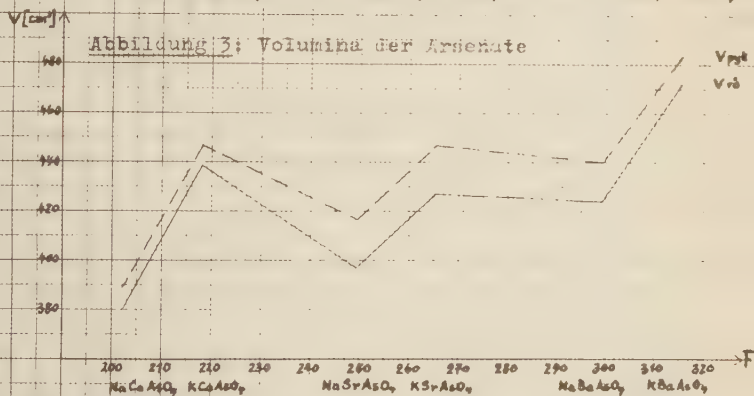
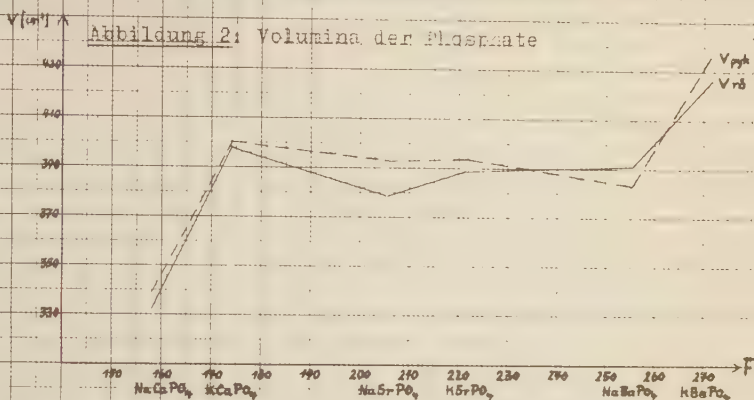
Tabelle 7

Gitterkonstanten in Å und Dichten der Alkali-Erdalkali-Vanadate

l.m. r.	Subst.	a	b	c	a:b:c	$v_{r\ddot{o}}$ $\text{\AA}^3$	v_{pyk} $\text{\AA}^3$	$d_{r\ddot{o}}$	d_{pyk}	Formel- gewicht
3	$\text{KBaVO}_4 \text{ x)}$	5,86	10,45	7,74	0,561:1:0,741	474,2	478,4	4,09	4,05	291,40
9	KSrVO_4	5,72	10,13	7,40	0,565:1:0,731	428,3	439,3	3,75	3,66	241,67
2	KCaVO_4	5,66	10,14	7,60	0,558:1:0,750	437,1	442,3	2,95	2,92	194,12
6	NaBaVO_4	5,75	10,13	7,37	0,568:1:0,728	429,2	438,6	4,26	4,17	275,30
5	NaSrVO_4	5,63	10,13	7,15	0,556:1:0,707	407,6	408,2	3,68	3,67	225,57
2	NaCaVO_4	5,44	9,89	7,14	0,551:1:0,722	384,5	392,6	3,08	3,02	178,02

x) Werte von Straumanis-Aufnahmen xx) Werte nach Bredig

Das Zellvolumen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate, dargestellt in Abhängigkeit vom Molekulargewicht



b. Auswertung der Röntgendiagramme der NT-Formen der Alkali-Blei-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate.

Aus Arbeiten von Klement und Dihn (8) folgt, daß im Apatit das Calcium durch Blei oder Cadmium ohne Änderung der Kristallstruktur ersetzt werden kann. Es liegt nahe, einen ähnlichen Schluß für die Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate zu ziehen. Tatsächlich stellte Leppmeier (16) anhand von Vergleichen der Pulverdiagramme fest, daß Kalium-Blei-Phosphat und das von ihm dargestellte Kalium-Blei-Vanadat rhombisch-pseudohexagonal wie die entsprechenden Erdalkali-Verbindungen kristallisieren. Auch Wondratschek (18) rechnet das Kalium-Blei-Phosphat dem Strontiumorthosilikat-Typ, also der Gruppe D_{2h}^{16} , zu. Die Gitterkonstanten wurden jedoch von beiden Autoren nicht bestimmt. Die Auswertung der Röntgendiagramme von Kalium-Blei-Phosphat, -Arsenat und -Vanadat erfolgte auf die schon bei den Alkali-Erdalkali-Verbindungen beschriebene Weise. Während sich zwischen den röntgenographisch und pyknometrisch ermittelten Dichten bei Kalium-Blei-Phosphat und -Vanadat Übereinstimmung ergab, war sie beim Arsenat sehr schlecht. Das in üblicher Art durch Sintern der Ausgangsstoffe bei 1000°C hergestellte Kalium-Blei-Arsenat zeigte ein sehr verschwommenes Debyeogramm. Besser kristallisierte Produkte erhielt man durch Schmelzen bei etwa 1150°C . Die Verbindung ist jedoch sehr hygroskopisch, eine nach der Dichtebestimmung von ihr gemachte Pulveraufnahme zeigte, daß sie inzwischen zu $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$ hydrolysiert war. Wahrscheinlich wurde also gar nicht die Dichte von Kalium-Blei-Arsenat, sondern die seines Zersetzungsproduktes pyknometrisch gemessen.

Natrium-Blei-Phosphat hat Wondratschek (12) mit den Gitterkonstanten $a = 5,57 \text{ \AA}$, $c = 7,03 \text{ \AA}$, das entsprechende Arsenat mit $a = 5,76 \text{ \AA}$ und $c = 7,19 \text{ \AA}$ hexagonal indiziert. Es erscheint aber sehr zweifelhaft, daß die Natrium-Blei-Verbindungen hexagonal kristallisieren, da sich die Kaliumverbindungen gut unter ihre Erdalkali-Analoga einordnen lassen, das Blei also prinzipiell keine Änderung des Kristallsystems hervorzurufen scheint. Verständlicher erschiene die Deutung von Wondratschek, wenn der Ionenradius des Pb^{++} -Ions kleiner wäre als der des Ca^{++} -Ions, da mit kleiner werdendem Kationenradius ein Wechsel des Kristallsystems erwartet werden kann, wie er auch bei den als Vergleichssubstanzen dienenden Alkalisulfaten auftritt, wo das Lithiumsulfat nicht mehr rhombisch pseudohexagonal, sondern kubisch ist.

Bemerkenswert ist auch, daß die Röntgendiagramme von Natrium-Blei-Phosphat einerseits und Natrium-Barium-Phosphat, -Arsenat und -Vanadat andererseits eine große Ähnlichkeit aufweisen. (siehe Abb.5)

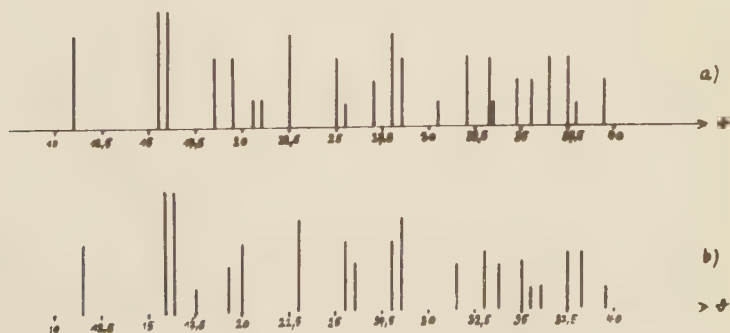


Abbildung 5: Strichdiagramme von Na_2BaPO_4 , Film-Nr. 498 (a) und NaPbPO_4 , Film-Nr. 381 (b), S. 35.

Es lag daher nahe, die Natrium-Blei- analog den Natrium-Erdalkali-Verbindungen zu indizieren. Diese Absicht wird ferner dadurch gestützt, daß von Natrium-Blei-Varadat bei 700°C eine HT-Form erhalten werden konnte, die sich wie alle HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate hexagonal indizieren läßt (siehe Seite 61).

Die röntgenographisch ermittelten Dichten stimmen allerdings schlecht mit den pyknometrisch gemessenen überein. Der Grund kann wieder in einer teilweisen Hydrolyse oder in Gitterstörungen zu suchen sein. Es sei auch darauf hingewiesen, daß bei den durchwegs hohen spezifischen Gewichten der Blei-Verbindungen die Genauigkeit der Pyknometer-Methode nicht mehr sehr groß ist.

Tabelle 8

Indizierung von KPbPO_4 , NT-Form, Film-Nr. 406,

(Straumanis-Aufnahme)

$$\sin^2 \frac{\alpha}{2} = 0,0183 h^2 + 0,0060 k^2 + 0,01058 l^2$$

	$\frac{\alpha}{2}$ kor.	$\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ exp.	$\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ ber.	h k l	I	$\frac{\alpha}{2}$ kor.	$\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ exp.	$\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ ber.	h k l
	8,9	0,0239	0,0240	0 2 0	ss	32,4	0,2871	0,2888	1 1 5
s	12,0	432	423	0 0 2	ss	33,1	2982	2998	2 6 1
	13,3	529	529	1 2 1	ss	33,8	3095	3094	4 1 1
	14,7	644	646	0 3 1	ss	34,4	3192	3185	0 3 5
t	15,1	679	$\begin{Bmatrix} 666 \\ 663 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 1 1 2 \\ 0 2 2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{ss} \\ \text{ss} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 35,1 \\ 35,9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3306 \\ 3438 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3315 \\ 3437 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 6 2 \\ 2 1 5 \end{matrix}$
t	15,7	732	732	2 0 0	s (d)	36,9	3605	3591	4 2 2
s	16,3	788	829	1 3 1	s	38,1	3807	3809	0 0 6
s	17,6	914	898	2 1 1	s	38,9	3943	3940	4 1 3
s	18,0	955	960	0 4 0	ss	39,7	4080	4095	2 7 2
s	18,6	1017	1012	0 1 3	ss	40,6	4235	4230	3 6 2
s	19,3	1092	1078	2 2 1	s-m	42,5	4564	4572	2 8 0
	19,9	1159	1155	2 0 2	ss	43,9	4808	4816	1 7 4
	20,7	1249	1249	1 4 1	ss	44,4	4895	4877	2 5 5
t	21,8	1379	1395	2 2 2	ss	44,9	4983	4988	1 6 5
s	22,7	1489	1492	0 3 3	ss	45,9	5157	5161	4 3 4
	23,5	1590	1606	0 5 1	ss	46,8	5314	5309	0 5 6
s	24,3	1693	1693	0 0 4	s	47,5	5436	5427	1 1 7
s	24,8	1759	$\begin{Bmatrix} 1753 \\ 1936 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 0 1 4 \\ 1 1 4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \\ \text{ss} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \\ 48,2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \\ 5557 \end{matrix}$	$\begin{Bmatrix} 5538 \\ 5537 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 5 3 2 \\ 2 6 5 \end{matrix}$
	26,1	1935	1924	2 2 3	ss	48,9	5679	5696	3 2 6
s	26,7	2019	1993	3 2 1	ss	52,3	6260	6265	2 8 4
	27,2	2089	2095	1 4 3	ss	53,9	6528	6544	2 9 3
s	27,7	2161	2160	0 6 0	s	55,1	6726	6732	2 10 0
s	28,2	2233	2224	2 3 3	ss	55,9	6857	6841	5 6 1
s	28,9	2336	2338	2 5 1	ss	57,6	7129	7135	1 10 3
	29,6	2440	$\begin{Bmatrix} 2449 \\ 2452 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 1 6 1 \\ 0 5 3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{ss} \\ \text{ss} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 58,9 \\ 59,7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7332 \\ 7455 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7344 \\ 7459 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 6 7 \\ 3 9 3 \end{matrix}$
s	30,4	2561	2583	0 6 2	ss	60,4	7560	7548	6 4 0
	31,5	2730	2713	3 4 1	ss	65,0	8214	8194	6 5 1

$$= 5,68 \text{ \AA}, b = 9,92 \text{ \AA}, c = 7,47 \text{ \AA}, a : b : c = 0,573 : 1 : 0,753,$$

$$= 3,99$$

Tabelle 9

Indizierung von NaPbPO_4 , NT-Form, Film-Nr. 381, unkorrigierte Aufnahme.

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0197 h^2 + 0,00636 k^2 + 0,01209 l^2$$

I	$\vartheta/2$ kor.	$\sin^2 \vartheta/2$ exp.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l	I	$\vartheta/2$ kor.	$\sin^2 \vartheta/2$ exp.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l
m	11,4	391	381	1 1 1	ss	35,6	3389	3379	0 6 3
sst	15,9	751	744	1 1 2	ss	36,1	3472	3474	1 2 5
sst	16,3	788	788	2 0 0	s-m	37,6	3723	3740	2 4 4
ss	17,5	904	890	1 3 1	s-m	38,2	3824	3845	4 3 1
ss	19,2	1082	1056	0 3 2	s	39,4	4029	4025	2 7 1
			{1152	0 1 3	ss	40,2	4166	4170	4 4 0
s	19,9	1159	{1163	2 2 1	ss	40,6	4235	4237	1 4 5
st	22,9	1514	1526	2 2 2	ss	41,1	4321	4304	4 1 3
m	25,6	1867	1858	1 3 3	s	42,6	4582	4607	0 2 6
s	26,1	1935	1934	0 0 4	s	43,8	4791	4804	1 2 6
m	27,9	2190	2195	1 1 4	ss	44,9	4983	4989	5 1 0
st	28,6	2291	2290	0 6 0	s-m	45,6	5105	5109	5 1 1
s	31,4	2699	2704	1 3 4	ss	46,3	5227	5226	4 5 2
s-m	32,9	2950	2970	1 6 2	s-m	47,0	5349	5349	1 9 0
s	33,7	3079	3086	0 1 5	ss	50,8	6005	5997	3 6 4
s	34,9	3274	3283	1 1 5	s	51,5	6125	6139	0 7 5

$$a = 5,47 \text{ \AA}, b = 9,64 \text{ \AA}, c = 6,99 \text{ \AA}, a : b : c = 0,568 : 1 : 0,725$$

$$Z = 3,70$$

Tabelle 10

Gitterkonstanten in Å und Dichten der Alkali-Blei-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate.

rost.	a	b	c	a:b:c	$V_{r\ddot{o}}^{\frac{1}{3}}$	$V_{pyk}^{\frac{1}{3}}$	$d_{r\ddot{o}}$	d_{pyk}	Formelgewicht
$PbPO_4^x)$	5,68	9,92	7,47	0,573:1:0,753	421,1	422,3	5,39	5,37	341,28
$PbAsO_4$	5,68	10,06	7,44	0,565:1:0,740	425,0	487,4	6,03	5,26	385,21
$PbVO_4$	5,79	10,22	7,57	0,567:1:0,741	447,8	463,3	5,36	5,19	361,25
$PbPbO_4$	5,47	9,64	6,99	0,568:1:0,725	368,8	398,8	5,86	5,42	325,18
$PbAsO_4$	5,68	9,92	7,38	0,573:1:0,744	416,2	419,7	5,89	5,84	369,11
$PbVO_4$	5,74	9,99	7,11	0,574:1:0,712	407,6	466,7	5,63	4,92	345,15

x)
Werte von Straumanis-Aufnahme

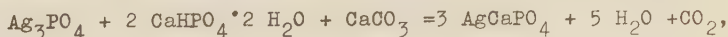
4. Schwermetall-Analoga der Alkali-Erdalkali-Phosphate.

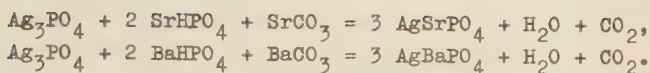
a. Darstellung der Silber-Erdalkali-Phosphate.

Während ein Ersatz des zweiwertigen Metalls in den Alkali-Erdalkali-Phosphaten bereits früher gelang (siehe die vorangegangenen Abschnitte), scheint ein Ersatz des Alkalis durch einwertiges Schwermetall bisher noch nicht versucht worden zu sein. Es kommen hierfür in erster Linie Ag^+ , Ionenradius 1,26 Å, und Tl^+ , Ionenradius 1,47 Å, in Frage, wobei Silber wegen seines dem K^+ fast gleichen Ionenradius bevorzugt wurde. (Die angegebenen Ionenradien wurden von Ahrens 1952 bestimmt und sind W. Kleber "Einführung in die Kristallographie" entnommen).

Da sich Silberoxyd bereits bei etwa 300°C zersetzt, bei einer Temperatur also, bei der eine Reaktion der festen Phasen in einem annehmbaren Zeitraum nicht erfolgt, schied diese Verbindung ebenso wie Silbernitrat als Ausgangsstoff aus. Es wurde daher das thermisch weitaus beständigere tertiäre Silberphosphat nach einer Vorschrift von Hayek (23) dargestellt.

Der Versuch, Silber-Calcium-Phosphat durch Reaktion von Silberphosphat und Calciumphosphat bei 1000°C zu erhalten, mißlang, die reaktionsträgen tertiären Erdalkaliphosphate setzten sich bei diesen Temperaturen nicht um. Erhitzt man jedoch weiter bis zum Schmelzen des Gemisches, dann führt dies zu einer Zersetzung des Silberphosphates unter Bildung eines Silberregulus. Als Ausgangsmaterialien boten sich daher die sekundären Erdalkaliphosphate an nach den Gleichungen:





Die Reaktionskomponenten wurden in stöchiometrischen Mengen abgewogen und zuerst in der Reibschale, dann durch Sieben (Maschenweite 0,2 mm) gründlich gemischt. Die Reaktionstemperatur im Simon-Müller-Ofen steigerte man im Verlaufe mehrerer Stunden langsam auf 1 000°C. Nach etwa 3stündigem Erhitzen auf 1 000°C wurde nochmals in der Reibschale gepulvert und dann wiederum die gleiche Zeit bei derselben Temperatur gesintert.

Die Vollständigkeit des Umsetzes war aus der Bestimmung des Glühverlustes zu ersehen. Hierzu ein Beispiel: Von dem Reaktionsgemisch zur Darstellung von Silber-Barium-Phosphat wurden 11,199 g eingewogen. Es wurde ein Glühverlust von 0,666 g gefunden. Bei einem berechneten Wert von 0,641 g sind das 104 % der Theorie.

b. Eigenschaften und Röntgendiagramme der Silber-Erdalkali-Phosphate.

Die Silber-Erdalkali-Phosphate sind gelbe Substanzen, deren Farbe mit steigendem Atomgewicht des Erdalkali-Metalls dunkler wird. Wie auch die später zu besprechenden Silber-Blei-Verbindungen schwärzen sie sich unter Lichteinfluß. Ihre Dichten sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11
Dichten der Silber-Erdalkali-Phosphate.

Substanz	Bestimmung 1	Bestimmung 2	Mittelwert
AgBaPO_4	5,29	5,29	5,29
AgSrPO_4	4,84	4,84	4,84
AgCaPO_4	4,45	4,45	4,45

Die Silber-Erdalkali-Phosphate zeigen untereinander sehr unterschiedliche Röntgendiagramme, die von denen der Alkali-Erdalkali-Phosphate sehr abweichen. Der Ersatz des Alkalimetalls durch Silber scheint also deren Struktur wesentlich mehr zu beeinflussen als der Ersatz des Erdalkali-Metalles durch Blei. Eine Indizierung bzw. die Berechnung der Gitterkonstanten der dargestellten Verbindungen ist daher unterblieben. Silbersulfat gehört zwar auch der Raumgruppe D_{2h}^{16} an, sein Debyeogramm weist aber zu denen der Alkalisulfate keine Ähnlichkeiten auf. Der oben beschriebene Sachverhalt ist daher noch kein zwingendes Indiz dafür, daß die Silber-Erdalkali-Phosphate anders kristallisieren als die Alkali-Erdalkali-Phosphate.

HT-Formen konnten nicht nachgewiesen werden. Ihre Existenz hätte die Annahme einer weitgehenden Analogie zwischen den beiden oben genannten Verbindungsgruppen nahegelegt. HT-Aufnahmen bei 600°C zeigten jeweils nur sehr wenige und sehr schwache Interferenzlinien, die wahrscheinlich auf das tertiäre Erdalkali-Phosphat zurückzuführen sind. Lediglich beim Silber-Barium-Phosphat kann die Bildung einer HT-Form vermutet werden. Bei den anderen Verbindungen war also wahrscheinlich schon eine Entmischung in tertiäres Barium- und Silberphosphat eingetreten, wobei das Gitter des letzteren bei der Temperatur von 600°C wahrscheinlich bereits so weit in Unordnung geraten war, daß es keinen Beitrag mehr für die Interferenz der Röntgenstrahlen leistete. Eine weitgehende Beweglichkeit der Silberionen ist für andere Silbersalze mit großen Anionen bei höheren Temperaturen sichergestellt.

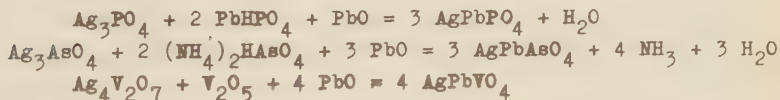
c. Darstellung von Silber-Blei-Phosphat, -Arsenat - und -Vanadat.

Nachdem in den Alkali-Erdalkali-Phosphaten jeweils gesondert Alkali- und Erdalkalimetall durch Schwermetalle ersetzt wor-

den waren, wurde noch untersucht, ob die Verbindungen ihre charakteristischen Eigenschaften beibehalten, wenn beide Metalle gleichzeitig durch Schwermetalle ausgetauscht sind. Die Darstellung derartiger Präparate unter Verwendung von Silberoxyd gelang nur beim Silber-Blei-Vanadat nach der Gleichung



Die genau in stöchiometrischen Mengen abgewogenen Reaktionskomponenten wurden in der Reibschale und durch Sieben sorgfältig gemischt und im Simon-Müller-Ofen im Laufe mehrerer Stunden auf 700°C erhitzt. Danach wurde nochmals in der Reibschale homogenisiert, anschließend wieder drei Stunden gesintert. Bei zu rascher Steigerung der Temperatur kommt es zur Bildung eines Silber-Regulus, ebenfalls bei noch höherem Erhitzen. Da ein Glühverlust in diesem Falle nicht auftritt, ließ sich auf diese Weise die Vollständigkeit des Umsatzes nicht prüfen. Es wurde daher die Darstellung über die entsprechenden tertiären Silberverbindungen, die sämtlich nach Hayek (23) erhalten wurden, vorgezogen:



Hier ließ sich die Beendigung der Reaktion wieder durch Bestimmung des Glühverlustes kontrollieren, z.B.: Es wurden 7,332 g des zur Darstellung von Silber-Blei-Arsenat verwendeten Gemisches erhitzt. Man stellte einen Glühverlust von 0,638 g fest, das sind 106 % des theoretischen Gewichtsverlustes von 0,603 g.

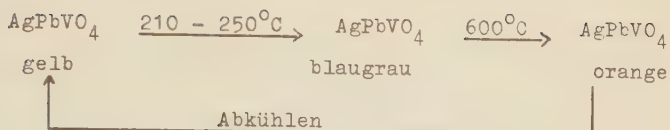
d. Eigenschaften von Silber-Blei-Phosphat, -Arsenat und -Vanadat.

Silber-Blei-Phosphat ist eine leicht gelbliche Substanz, die beim Erhitzen keine spontane Farbänderung zeigt.

Silber-Blei-Arsenat hat braune Farbe. Beim Erhitzen wandelt es sich mit großer Geschwindigkeit bei 535°C in eine gelbe Modifikation um. Durch Abschrecken der auf 1000°C erhitzten Verbindung mit festem Kohlendioxyd gelang es jedoch nicht, diese HT-Form zu stabilisieren. Es ließ sich von ihr auch keine eindeutige HT-Pulverform erhalten.

Silber-Blei-Vanadat ist unabhängig von der Art seiner Darstellung ein gelbliches Pulver. Erhitzt man es kurz auf etwa 250°C , dann geht es in eine blaugraue Modifikation über. Der Farbumschlag erfolgt nicht spontan bei einer bestimmten Temperatur, sondern in dem Intervall zwischen 210°C und 250°C . Die blaugraue Modifikation ist bei Zimmertemperatur unbegrenzt beständig. Sie weist gegenüber der HT-Form im Röntgendiagramm nur sehr geringe Unterschiede auf, so daß es zweifelhaft ist, ob man sie als eine eigentliche neue Modifikation oder als eine Überstruktur ansehen muß. Von der Zwischenform des Natrium-Calcium-Vanadates (siehe Seite 64) unterscheidet sie sich dadurch, daß der Übergang von der gelben zur blaugrauen Modifikation irreversibel ist.

Erhitzt man die blaugraue Modifikation auf etwa 600°C , dann wandelt sie sich in eine dritte Form mit der Farbe Gelb-Orange um. Der Umwandlungspunkt ist wegen der langsamen Farbänderung nicht exakt zu bestimmen. Ihr Röntgendiagramm wird auf Seite 62 besprochen. Es läßt sich also folgendes Schema aufstellen:



Die Dichten der NT-Formen der Silber-Blei-Verbindungen sind in der Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12
Dichten von Silber-Blei-Phosphat, -Arsenat und -Vanadat.

Substanz	Bestimmung 1	Bestimmung 2	Mittelwert
AgPbPO_4	6,66	6,67	6,66 ₅
AgPbAsO_4	6,88	6,86	6,87
AgPbVO_4	6,88	6,90	6,89

Die linienreichen Debyeogramme der Verbindungen zeigen keine Ähnlichkeit mit denen ihrer Alkali-Erdalkali-Analoga. Im Gegensatz zu diesen gleichen sich auch nicht Silber-Blei-Arsenat und -Vanadat. Eine Indizierung ist daher unterblieben. Da jedoch vom Silber-Blei-Vanadat eine hexagonale HT-Form besteht, deren Röntgendiagramm denen der Alkali-Erdalkali-Verbindungen völlig gleicht, kann immerhin vermutet werden, daß sich diese Parallelen auch auf die NT-Formen erstrecken.

e. Versuche zur Darstellung von Alkali-Erdalkali-Manganaten (V) und -Chromaten (V).

Schon Zintl und Morawietz gelangten (24) vor 20 Jahren durch Reaktionen im festen Zustand zu Verbindungen, in denen Schwer-

metalle als Metallat-Anionen mit anomalen Wertigkeiten auftraten. Diese Arbeiten wurden später vornehmlich von Klemm (25) und Scholder (26) fortgesetzt. Dabei ergab sich, daß der Ionenradius des Mn^{5+} 0,45 Å, der des Cr^{5+} 0,46 Å betragen dürfte, während der des V^{5+} zu 0,59 Å bestimmt wurde. Es war also eine weitgehende Ähnlichkeit entsprechender Verbindungen in kristallchemischer Hinsicht zu erwarten, was sich auch bestätigte: Tertiäres Barium-Phosphat, -arsenat und -vanadat gleicht dem -Chromat (V) und -Manganat (V) außerordentlich in den Röntgendiagrammen. Es gelang sogar, von dem fünfwertigen Mangan und Chrom die entsprechenden Apatite $\text{Ba}_5(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}$, $\text{Sr}_5(\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ba}_5(\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_4)_3\text{OH}$ darzustellen, die röntgenographisch den Phosphat-, Arsenat- und Vanadatanalogischen. Es erschien daher interessant, zu prüfen, ob auch Alkali-Erdalkali-Manganate (V) und -Chromate (V) dargestellt werden können und inwieweit sie sich mit anderen Verbindungen gleichen Formeltyps vergleichen lassen.

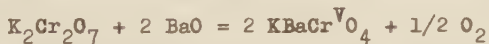
Zur Darstellung des tertiären Barium-Manganats (V) erhitzte Klemm mehrere Stunden ein stöchiometrisches Gemisch eines beliebigen Manganoxys mit Bariumoxyd auf 800 - 1000°C in einem Strome trockenen Sauerstoffs. Bei Verwendung von feuchtem Sauerstoff hingegen bildete sich der entsprechende Hydroxyl-Apatit. Bei dem Versuch, Kalium-Barium-Manganat (V) herzustellen, ging man von Kaliumpermanganat aus:



Die Reaktionskomponenten wurden in stöchiometrischen Mengen gemischt und im Röhrenofen in einem Schiffchen aus Degussit drei Stunden auf 950°C erhitzt, während man durch den Ofen einen mit Schwefelsäure und Linde-Molekularsieben getrockneten Sauerstoffstrom leitete. Dann wurde gepulvert und nochmals

zwei Stunden gesintert. Bereits lange vor Erreichen der Umsetzungstemperatur trat ein Farbumschlag nach grün ein. Der Oxydationswert der so erhaltenen Substanz wurde nach der Vorschrift für die Analyse von Braunstein durch Umsetzen mit eingestellter Natriumoxalat-Lösung und Rücktitration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Es ergab sich bei mehreren Versuchen ein maximaler Oxydationswert von 2,4, der einer durchschnittlichen Wertigkeit des Mangans von 4,4 entspricht. Es hatte sich also ein Gemisch höher- und niederwertiger Manganverbindungen gebildet, wobei die Frage offen blieb, ob es sich bei der grünen Komponente um fünf- oder sechswertiges Mangan handelte. Erwartungsgemäß zeigte das Röntgendiagramm keine Ähnlichkeit mit dem von Kalium-Barium-Phosphat.

Ebenso gelang es nicht, nach der Gleichung



eine entsprechende Chromverbindung herzustellen, indem man die stöchiometrischen Mengen der Reaktionspartner bei 900°C in einem Röhrenofen in einem von Sauerstoff befreiten Stickstoffstrom erhitzte. Der Oxydationswert lag hier noch relativ niedriger.

C. Die HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate sowie verwandter Verbindungen.

1. Die Theorie der Verschiebungsumwandlung.

Die beiden einzigen bisher als gesichert zu betrachtenden HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, die von Natrium-Calcium- und Kalium-Calcium-Phosphat, gehören nach Bredig der Raumgruppe D_{3d}^3 an. Er indizierte ihre Röntgenogramme entsprechend der HT-Form von Kaliumsulfat und ordnete die beiden Substanzen einer Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Formel A_2XO_4 zu, denen beispielsweise neben Kaliumsulfat auch Rubidium-, Cäsium-, Silber- und Thalliumsulfat, Kaliumberylliumfluorid K_2BeF_4 , Natriumberylliumfluorid Na_2BeF_4 , Natriumchromat, Calcium-, Strontium- und Bariumorthosilikat angehören. Ihre NT-Formen sind sämtlich in die Raumgruppe D_{2h}^{16} einzuordnen, die HT-Formen der Raumgruppe D_{3d}^3 , wobei allerdings bei einigen der angeführten Sulfate die Verhältnisse unübersichtlicher sind und auch noch andere HT-Formen existieren.

Über die Struktur der HT-Form entwickelten sich in der Folge verschiedene Ansichten. Bredig (27) schlug vor, die HT-Form solle der von Glaserit $(Na,K)_2SO_4$, jedoch mit rotierenden Anionen, entsprechen. Fischmeister (9) hingegen vertrat aufgrund von Röntgenuntersuchungen die Ansicht, daß freie Rotation aus Raumgründen unwahrscheinlich sei. Er vermutete eine "statistische Fehlordnung" der Anionen.

Fischmeister wies auch auf das charakteristische Merkmal aller dieser Umwandlungen hin, daß sich nämlich die Lagen der Teilchenschwerpunkte, also der Kationen einerseits und der tetraedrischen Anionen andererseits, beim Modifikationswechsel

nur wenig verändern. Es handle sich also um eine reine "Verschiebungsumwandlung", nach Buerger (28) "displacive transformation" genannt, wobei jedoch die geringen Teilchenverschiebungen und die gleichzeitig auftretende Orientierungsfehlordnung der Anionen genügt, die Symmetrie der Kristalle wesentlich zu ändern.

Nach Buerger gehört die Verschiebungsumwandlung zur Klasse der Umwandlungen der zweiten Koordinationsschale ("transformations of secondary coordination"), welche keine Änderung in dem Bereich der Atome bewirkt, die einem Zentralatom direkt benachbart sind, sondern nur die entfernteren Teilchen betrifft. Theoretisch können die Atome einer jeden Kristallstruktur so verschoben werden, daß die ursprünglichen Berührungsstellen mit Nachbaratomen gewahrt bleiben, und nur die sich nicht tangierenden Teilchen ihre Lagen zueinander ändern. Diese Umwandlung erfolgt besonders leicht und ist in Strukturen mit niedriger Koordination weit verbreitet. Diese Strukturen können als Raumnetzwerke angesehen werden. Die Umwandlung besteht dann in einer durchgehenden Stauchung des dreidimensionalen Netzes, ohne daß dabei dessen Verknüpfungspunkte gelöst werden. Bei einer Stauchung des Raumgitters ist keine Energieschranke zu überwinden, sie erfolgt deshalb mit großer Geschwindigkeit. (siehe Tab. 6)

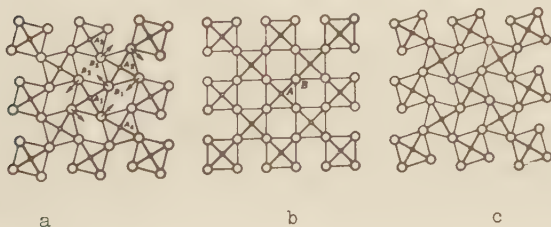


Abbildung 6: Die beiden gestauchten Formen a und c sowie ihr statistischer Mittelwert, die offene Form b. (Nach Buerger (28)).

Eine Betrachtung der thermodynamischen Verhältnisse läßt die Eigenschaften der HT-Form sofort verständlich erscheinen. Man betrachtet dazu die Umwandlung der NT-Form a in die HT-Form b, wobei a als die gestauchte, b als die offene Form bezeichnet wird. In beiden Formen wird die Koordination zwischen A- und B-Atomen im jeweils dem Zentralatom unmittelbar benachbarten Bereich gewahrt. Jedes A hat vier nächste B und jedes B zwei unmittelbar benachbarte A. In der gestauchten Form dagegen sind die polaren Teilchen der zweiten Koordinationsschale einander näher als in der offenen. Da auch zwischen nicht direkt benachbarten A und B eine gewisse Anziehungskraft besteht, die von ihrer gegenseitigen Entfernung abhängig ist, hat die offene Form eine höhere Gitterenergie als die gestauchte. Man kann daher die Beständigkeit der NT-Form bei niederen Temperaturen, also die Tendenz zur Stauung, als eine Folge der dadurch bedingten Verminderung der Gitterenergie ansehen. Befindet sich das Raumgitter im Zustand der Ruhe, also bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes, dann ist darum die gestauchte Form die stabilere.

Bei der Betrachtung des Einflusses von Wärmeenergie auf die gestauchte Form denkt man sich die A-Atome als ortsfest, während die Wärmeschwingungen in erster Linie von den B-Atomen ausgeführt werden sollen. Die Behandlung des Problems verliert dadurch nicht an Allgemeingültigkeit. Wenn die thermische Energie B_1 in der Richtung des Pfeiles zu schwingen zwingt, dann nähert sich es B_2 und B_3 , die es zurückstoßen. Diese Atome können in der Richtung der ihnen zugeordneten Pfeile schwingen. Die Bewegung eines B-Atoms teilt sich also allen benachbarten Atomen gleicher Art mit, die wiederum die

ihnen am nächsten befindlichen B-Teilchen in Schwingungen versetzen. Betrachtet man das ganze Raumgitter, so kann die Erscheinung als eine Drehung der Quadrate um ihr Zentrum A betrachtet werden, wobei A_1 und A_3 in eine Richtung drehen, A_2 und A_4 hingegen in die entgegengesetzte.

Werden die Wärmeschwingungen stärker, kann der Punkt erreicht werden, wo ein begrenzter Bereich von Koordinationsgruppen so viel Energie besitzt, daß er die Anziehungskräfte nicht benachbarter Atome überwindet und durch die offene Form in die Konfiguration c schwingt. Wenn die Temperatur hoch genug ist, um einen Zerfall des Raumgitters in viele derartige Bereiche, die ständig wechseln können, herbeizuführen, so daß sich die Formen a und c das Gleichgewicht halten, dann kann man von einer Umwandlung, einer Verschiebungsumwandlung, sprechen. Es ist klar ersichtlich, daß die neue Form die offene ist, denn im zeitlichen Durchschnitt ist die Position eines jeden B-Atoms die gleiche wie in einer in Ruhe befindlichen offenen Form. Die ständig abwechselnd in zwei Richtungen gestauchte ist die offene Form.

Der Unterschied zwischen der gestauchten und der offenen Form besteht also in der intensiven Wärmeschwingung bei der letzteren. Man kann daher die offene Form als das im hohen Maße ungeordnete Gegenstück zur gestauchten betrachten. Sie ist deshalb die Modifikation mit hoher Entropie und, da sie aus ungezählten Kombinationen der in der einen oder in der anderen Richtung gestauchten Formen, verbunden mit zeitweilig tatsächlich offenen Formen, bestehen kann, auch die allgemeinere. Es sei hier kurz darauf hingewiesen, daß die zuvor beschriebene scheinbare Drehung der Quadrate um das Zentrum A nicht mit den von Bredig für das Kaliumsulfat und die ihm isomorphen Verbindungen angenommenen rotierenden Anionen identisch ist.

Hierzu kommt es, wenn die B-Atome mit verschiedenen A-Atomen unterschiedlich stark gebunden sind und die schwächeren Valenzen durch Wärmeeinwirkung aufgehoben werden. Es bilden sich dann freie AB_n -Gruppen, die rotieren können. Jedoch sind für die Rotation auch noch räumliche Kriterien maßgebend.

Zahlreiche Eigenschaften der aufgrund von Verschiebungsumwandlungen polymorphen Substanzen lassen sich nach der Erörterung des Umwandlungsmechanismus verstehen:

1. Die HT-Form ist immer die offene.
2. Da sie die offene Form ist, hat sie das größere spezifische Volumen und mithin ein kleineres spezifisches Gewicht.
3. Die HT-Form hat die größere Wärmekapazität als Folge der offeneren Struktur. Im Durchschnitt werden die Atome der offenen Form mit geringeren Kräften an ihren Plätzen gebunden und sind damit besser befähigt, Energie durch Wärmeimpulse aufzunehmen. Die HT-Form hat offensichtlich die höhere Entropie.
4. Die HT-Form hat die höhere Symmetrie. Hauptgrund dafür ist, daß sie eine Mittelstellung zwischen der in der einen und der in der anderen Richtung gestauchten Form einnimmt. Sie hat deshalb Atomlagen, die, statistisch gesehen, eine durchschnittliche Position zwischen den Formen a und c einnehmen. Das sind Orte höherer Symmetrie. Die Symmetrie der NT-Formen ist eine Untergruppe der HT-Form. Die HT-Form ist die Basis-Struktur, die NT-Form die abgeleitete.
5. Die rückläufige Umwandlung von der HT- zur NT-Form führt zu Zwillingen.

Soweit die in gekürzter Form wiedergegebene Theorie der Verschiebungsumwandlung von Buerger.

Tatsächlich konnten einige der angeführten Phänomene auch bei den hier besprochenen Substanzen festgestellt werden. So beschrieben Fischmeister und Lindqvist (9) die Zunahme der Symmetrie beim Übergang von der NT- zur HT-Form im Falle der

Alkalisulfate, die beim Kaliumsulfat in folgender Atomanordnung zum Ausdruck kommt: (siehe Abb. 7)

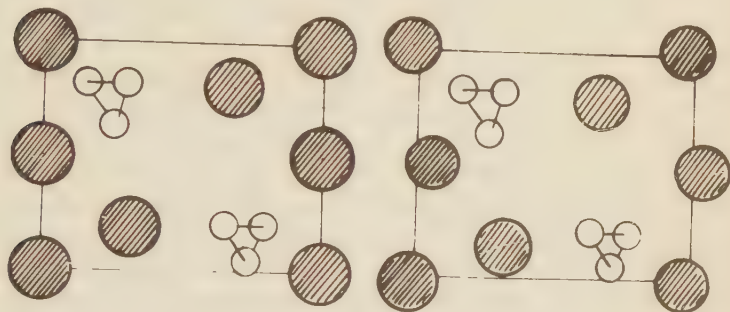


Abbildung 7: Atomanordnung in der Elementarzelle der HT- und NT-Form des Kaliumsulfates.

Die Modifikationsänderung ist leicht ersichtlich, wenn man sich die (dunklen) Kaliumionen entgegen dem Uhrzeigersinn schwingend vorstellt. (Gezeichnet nach einer Privatmitteilung von H. Fischmeister an R. Klement.)

Absolute Aussagen über die Dichten der untersuchten HT-Formen lassen sich zwar nicht machen, weil diese durch Abschrecken nicht stabilisiert werden konnten, die infolge von Zusätzen bei Zimmertemperatur bestandigen HT-Formen aber nicht die wahre Dichte zeigen. In die röntgenographisch berechneten Gitterkonstanten geht aber die Wärmeausdehnung ein, so daß auch sie nicht die Ermittlung zuverlässiger Dichten der HT-Formen zulassen. Schon bei den von Bredig (3) bestimmten Gitterkonstanten der HT-Formen ist jedoch gegenüber der NT-Form eine Zunahme der c-Achse festzustellen, die weit über das Maß der thermischen Ausdehnung hinausgehen dürfte. Wie aus den folgenden Untersuchungen der HT-Formen hervorgeht, scheint

die Polymorphie aller Verbindungen der Gruppe A_2XC_4 eine Vergrößerung der c-Achse mit sich zu bringen, so daß tatsächlich ein größeres spezifisches Volumen und eine geringere Dichte der offenen Form angenommen werden darf.

Die Tatsache, daß sich auch bei HT-Aufnahmen nur wenig über der Umwandlungstemperatur auf den Röntgendiagrammen stets nur die Interferenzen der HT-, nicht aber die der HT-Form fanden, kann als Beweis dafür gewertet werden, daß die Umwandlung rasch erfolgte. Ware sie im Laufe der abtastenden Belichtungszeit nur langsam vonstatten gegangen, hätten die Interferenzen beider Formen auftreten müssen. Für eine große Umwandlungsgeschwindigkeit spricht auch, der spontane Farbwechsel beim Erhitzen des Silber-Blei-Arsenates.

2. Ausführung der HT-Aufnahmen und deren Auswertung.

a. Die hexagonalen HT-Formen

Die HT-Aufnahmen wurden mit einer Seemann-Hochtemperatur-Kamera ausgeführt, für deren Überlassung Herrn Professor Wiberg herzlicher Dank gebührt. Die Temperatur in der Kamera wurde mit einem Regeltransformator eingestellt und mit einem Thermoelement gemessen. Der Meßfehler dürfte $\pm 10^\circ\text{C}$ betragen. Bei Aufnahmen von 1000°C aufwärts wurde ein Strom trockenen Stickstoffs durch die Kamera geleitet.

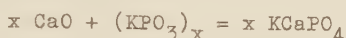
Der Kamera-Durchmesser betrug 120 mm. Die HT-Filme, deren Belichtungszeit sich bei 30 KV und 30 mA durchwegs auf 6 Stunden belief, wurden so umgerechnet, daß der in mm gemessene Linienabstand dem Glanzwinkel in Grad entspricht. Da in dieser Kamera keine asymmetrischen Aufnahmen gemacht werden konnten,

ten, war eine Korrektur der für die Interferenzen erhaltenen Werte nicht möglich. Als schwieriges Problem erwies sich Halterung der Präparate in der Kamera. Wegen der hohen Temperaturen schied die Verwendung von Röhrchen aus Lindemann-Glas aus, da sich diese schon bei 600°C verziehen. Röhrchen aus Quarzglas standen nicht zur Verfügung, es müßte auch befürchtet werden, daß sie bei der Betriebstemperatur der Kamera mit den Substanzen reagieren. Als bestes erwies sich daher folgendes Verfahren:

Auf ein Röhrchen aus Degussit oder ähnlichem Material wurde mit einem Gemisch aus Zement und Wasserglas ein etwa 1 cm langer Platindraht von 0,4 mm $\varnothing$ aufgekittet. Durch Glühen im Simon-Müller-Ofen erhielt er die nötige Festigkeit. Das in einer Achat-Reibschale sehr fein gepulverte Präparat wurde mit einigen Tropfen einer hochviskosen 0,3 %igen wässrigen Lösung von Kurrolschem Kalium-Salz $(\text{KPO}_3)_x$ unter Natriumchlorid-Zusatz als Lösungsvermittler angeteigt. Man formte aus der Masse kleine, möglichst dünne Stäbchen, die noch feucht auf das Platindrähtchen gesteckt wurden, jedoch so, daß der obere Teil des Stäbchens, der dem Röntgenstrahl ausgesetzt wurde, nicht mehr vom Draht durchbohrt war. Um die Substanz möglichst fest an das Platin zu binden, befeuchtete man die Eintrittsstelle des Drähtchens in die Kittmasse mit der Lösung von Kurrolschem Salz und glühte das Ganze nach dem Trocknen hängend im Simon-Müller-Ofen, wobei keine zu hohe Temperatur gewählt werden durfte, da sich sonst das Stäbchen verziehen und nicht mehr benutzt werden könnte.

Eine merkliche Hydrolyse der Substanzen beim Anteigen ist nicht zu erwarten, denn frühere Versuche (12) hatten schon ergeben, daß erst mehrstündiges Kochen bei den Alkali-Erdaalkali-Phosphaten zur Bildung von Apatit führt. Bei den entsprechenden Vanadaten erfolgt die Zersetzung durch Wasser sogar noch langsamer. Die durch die Lösung des Kurrolschen Salzes

zugefügte Verunreinigung darf vernachlässigt werden. Bei den Kalium-Phosphaten stellt das Kurrolsche Salz darüber hinaus eine Bildungskomponente dar, wenn man es sich aus Erdalkali-oxyd und einem Polyphosphat entstanden denkt (s. S.13):



Natürlich ließen sich in der beschriebenen Weise keine Stäbchen von Kalium-Blei-Arsenat herstellen, dessen hygroskopisches Verhalten auf Seite 31 erläutert wird.

Für die Indizierung der HT-Röntgendiagramme diente die der HT-Form des Kaliumsulfats zum Vergleich, ihrer hatte sich auch schon Bredig bei der Auswertung der HT-Aufnahmen von Natrium- und Kalium-Calcium-Phosphat bedient. Da fast alle HT-Formen die gleichen Interferenzlinien aufweisen, konnte bereits durch Gegenüberstellen jeweils eine ganze Anzahl von ihnen identifiziert werden, so daß sich für die Parameter ein Mittelwert berechnen ließ. Aus der quadratischen Form für das hexagonale System

$$\sin^2 \theta/2 = \frac{\lambda^2}{3 a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4 c^2} l^2$$

kann man die Gitterkonstanten bestimmen. Für Vergleichszwecke wäre es wünschenswert gewesen, sie alle bei der gleichen Temperatur zu messen, was aber der unterschiedlichen Umwandlungs- und Zersetzungstemperaturen wegen nicht möglich war.

Von den Alkali-Erdalkali-Phosphaten, -Arsenaten und -Vanadaten wurde wie bei den NT-Formen jeweils nur eine Indizierung hier tabellarisch angeführt, jedoch wurden die Diagramme sämtlicher erhaltenen HT-Formen zur Ermittlung ihrer Gitterkonstanten vollständig berechnet.

Wie aus den Tabellen 16 bis 18 hervorgeht, zeigen die HT-Formen gegenüber den NT-Formen eine starke Vergrößerung der c-Achse. Schlecht fügen sich in dieses Schema nur die Kalium-Calcium-Verbindungen ein. Dementsprechend sind auch besonders beim Kalium-Calcium-Phosphat die Unterschiede zwischen den Diagrammen der NT- und HT-Form außerordentlich gering.

Bei den folgenden Indizierungen gibt mm_R den Wert für den jeweiligen Abstand einer Interferenzlinie vom Durchstoßpunkt auf dem HT-Film an, der dann wegen des größeren Radius der HT-Kamera erst auf Winkel-Werte für $\lambda/2$ umgerechnet werden mußte. Spezielle Auslöschungsbedingungen brauchten nicht beachtet zu werden, da bei der Raumgruppe D_{2d}^{32} h, k, l in allen Ordnungen vorhanden sein können. Die relativ gute Konstanz des Verhältnisses der Gitterkonstanten c/a weist auf die enge Verwandtschaft aller HT-Formen hin.

Bei den Alkali-Erdalkali-Phosphaten, -Arsenaten und -Vanadaten mit den jeweils größten und kleinsten Kationenradien (bzw. Formelgewichten) wurden die Umwandlungstemperaturen genauer bestimmt, indem man zuerst Aufnahmen im Temperaturintervall von je 100°C machte, um dann den Umwandlungspunkt nochmals durch Aufnahmen von 30°C zu 30°C einzukreisen. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 19 zusammengefaßt. Das Kalium-Barium-Vanadat zersetzt sich bereits vor Erreichen des Umwandlungspunktes.

Tabelle 13

Indizierung von KSrPO_4 , HT-Form, Film-Nr. 648,
unkorrigiert.

Aufnahme-Temperatur: 1100°C

$$\sin^2 \lambda/2 = 0,0247 (h^2 + k^2 + hk) + 0,00975 l^2$$

	mm_R	$\lambda/2$	$\sin^2 \lambda/2_{\text{exp.}}$	$\sin^2 \lambda/2_{\text{ber.}}$	k k l
	31,0	14,8	0,0653	0,0637	1 0 2
	33,5	16,0	760	741	1 1 0
s	40,6	19,4	1103	1036	2 0 1
	45,8	21,9	1391	1378	2 0 2
	48,7	23,2 ₅	1559	1560	0 0 4
	52,6	25,1	1799	1807	1 0 4
	57,4	27,4	2118	2119	1 2 2
	59,0	28,2	2233	2223	3 0 0
	59,8	28,5 ₅	2284	2301	1 1 4
	68,9	32,9	2950	2964	2 2 0
	76,8	36,7	3572	3601	1 3 2

$$a = 5,65 \text{ \AA}, c = 7,78 \text{ \AA}, c/a = 1,38$$

Tabelle 14

Indizierung von KCaAsO_4 , HT-Form, Film-Nr. 696,
unkorrigiert.

Aufnahme-Temperatur: 1000°C

$$\sin^2 \psi/2 = 0,0244 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0101 l^2$$

I	mm _R	$\psi/2$	$\sin^2 \psi/2$ ex.	$\sin^2 \psi/2$ cor.	h k l
m	22,3	10,9	0,0356	0,0145	1 1 1
s	24,7	11,9	418	401	0 1 1
sst	31,2	14,9	661	641	1 1 0
sst	33,2	15,8 ₅	746	727	1 1 0
s	41,5	19,8	1147	1118	1 0 1
st	45,8	21,9	1391	1374	2 1 0
ss	49,7	23,7	1616	1616	0 1 1
ss	52,8	25,2	1813	1806	1 1 1
m	57,2	27,3	2104	2104	1 1 1
m	58,6	28,0	2204	2188	1 0 0
m	60,7	29,0	2350	2347	1 1 1
ss	64,2	30,6 ₅	2599	2586	1 0 0
ss	68,3	32,6	2903	2822	2 0 0
ss	76,7	36,6	3555	3569	1 0 0

$$a = 5,69, \quad \bar{a}, c = 7,65, \quad \bar{a}, c/a = 1,35$$

Tabelle 15

Indizierung von NaCaVO_4 , HT-Form II, Film-Nr. 702,
unkorrigiert

Aufnahme-Temperatur: 820°C

$$\sin^2 \frac{\gamma}{2} = 0,0254 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0110 l^2$$

I	mm _R	$\frac{\gamma}{2}$	$\sin^2 \frac{\gamma}{2} \cdot \text{exp.}$	$\sin^2 \frac{\gamma}{2} \cdot \text{ber.}$	h k l
s	23,6	1,3	0,0384	0,0364	0 1 1
ss	25,8	12,3	454	440	0 0 2
st	32,3	15,4	705	694	1 0 2
st	34,0	16,2	778	762	1 1 0
ss	43,3	20,7	1249	1244	0 1 3
st	47,2	22,5 ₅	1470	1456	2 0 2
ss	52,0	24,8	1759	1760	0 0 4
ss	54,0	25,8	1894	1888	1 2 1
s	58,8	28,1	2219	2218	1 2 2
s	59,8	28,5 ₅	2284	2286	3 0 0
s	63,1	30,1	2515	2522	1 1 4
ss	66,3	31,6 ₅	2753	{ 2750 2768	0 0 5 1 2 3
ss	70,1	33,5	3046	3048	2 2 0

$$a = 5,57 \text{ \AA}, c = 7,33 \text{ \AA}, c/a = 1,32$$

Tabelle 16

Gitterkonstanten der HT-Formen der Alkali-Erdalkali-
Phosphate.

Film-Nr.	Substanz	Aufnahme-Temp. °C	a Å	c Å	c/a
636	KBaPO ₄	1100	5,80	8,15	1,40
646	KSrPO ₄	1100	5,65	7,78	1,38
662	KCaPO ₄	1000	5,50	7,57	1,38
697	NaBaPO ₄	1100	Zersetzung		
698	NaSrPO ₄	1100	5,45	7,67	1,41
694	NaCaPO ₄	900	5,36	7,33	1,37

Tabelle 17

Gitterkonstanten der HT-Formen der Alkali-Erdalkali-
Arsenate.

Film-Nr.	Substanz	Aufnahme-Temp. °C	a Å	c Å	c/a
728	KBaAsO ₄	1000	5,98	8,15	1,36
773	KSrAsO ₄ ^x	940	5,81	7,99	1,37
696	KCaAsO ₄	1000	5,69	7,65	1,35
741	NaBaAsO ₄	1100	Zersetzung		
762	NaSrAsO ₄ ^{xx}	1000			
767	NaCaAsO ₄	1000	5,56	7,50	1,35

^x Bei 1000°C bereits Zersetzung

^{xx} Nur teilweise Zersetzung, aber Bestimmung der Gitterkonstanten nicht mehr möglich.

Tabelle 18

Gitterkonstanten der HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Vanadate

Film-Nr.	Substanz	Aufnahme-Temp. °C	a Å	c Å	c/a
785	KCaVO ₄	900	5,75	7,61	1,32
702	NaCaVO ₄	820	5,57	7,33	1,32

Tabelle 19

Umwandlungstemperaturen einiger Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate.

Substanz	Umwandlungs-T. °C	Substanz	Umwandlungs-T. °C
KBaPO ₄	1050 ± 20	NaCaPO ₄	680 (n. Bredig)
KBaAsO ₄	980 ± 20	NaCaAsO ₄	760 ± 20
KBaVO ₄	Zersetzung	NaCaVO ₄	800 ± 20

Soweit HT-Formen der Schwermetall-Verbindungen gefunden wurden, sind deren Röntgendiagramme indiziert worden. Sie gleichen denen der Alkali-Erdalkali-Verbindungen so sehr, daß eine analoge Auswertung auf der Hand liegt (siehe Tabellen 20 bis 23).

Tabelle 20

Indizierung von KPbPO_4 , HT-Form, Film-Nr. 707,
unkorrigiert

Aufnahme-Temperatur: 750°C

$$\sin^2 \psi/2 = 0,0250 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0103 l^2$$

I	mm _r	$\psi/2$	$\sin^2 \psi/2$ exp.	$\sin^2 \psi/2$ ber.	h k l
sst	31,3	14,9 ₅	0,0665	0,0662	1 0 2
sst	33,3	15,9	751	750	1 1 0
s	40,7	19,4	1103	1103	2 0 1
st	46,2	22,0 ₅	1409	1412	2 0 2
s	50,2	24,0	1654	1648	0 0 4
s	54,1	25,8	1894	1898	1 0 4
m	57,8	27,6	2146	2162	2 1 2
m	59,2	28,3	2248	2250	3 0 0
m	61,3	29,3	2395	2398	1 1 4
ss	64,8	30,9 ₅	2645	2648	2 0 4
				2662	3 0 2
s	69,4	33,1 ₅	2990	3000	2 2 0

$$a = 5,61 \text{ \AA}, c = 7,57 \text{ \AA}, c/a = 1,35$$

Tabelle 21

Indizierung von NaPbVO_4 , HT-Form, Film-Nr. 831,
unkorrigiert

Aufnahmetemperatur: 700°C

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0239 (h^2 + k^2 + hk) + 0,01045 l^2$$

I	mm _R	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2_{\text{exp.}}$	$\sin^2 \vartheta/2_{\text{ber.}}$	h k l
m	31,2	14,9	0,0661	0,0657	1 0 2
m	32,6	15,6	723	717	1 1 0
ss	39,8	19,0	1060	1060	2 0 1
m	45,6	21,8	1379	1374	2 0 2
ss	50,3	24,0	1654	{ 1657	1 1 3
				{ 1672	0 0 4
m	56,9	27,2	2089	2091	2 1 2
s	57,8	27,6	2146	2151	3 0 0
s	61,4	29,3	2395	2389	1 1 4
s	67,4	32,2	2840	{ 2851	1 0 5
				{ 2868	2 2 0

$$a = 5,74 \text{ \AA}, c = 7,52 \text{ \AA}, c/a = 1,31$$

Tabelle 22

Indizierung von AgPbVO_4 , HT-Form, Film-Nr. 756,
unkorrigiert
Aufnahmetemperatur: 600°C

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0245 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0100 l^2$$

I	mm _R	$\frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ exp.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ teor.	h k l
ss	19,2	9,2	0,0256	0,0245	1 0 0
st	31,1	14,8 ₅	657	645	1 0 2
st	33,2	15,8 ₅	746	735	1 1 0
ss	38,3	18,3	986	980	2 0 0
ss	40,3	19,2 ₅	1087	1080	2 0 1
ss	41,3	19,7	1136	1135	1 1 2
st	45,7	21,8	1379	1380	2 0 2
m	49,3	23,5 ₅	1596	1600	0 0 4
ss	51,3	24,5	1720	1715	1 2 0
s	53,2	25,4	1840	1845	1 0 4
m	57,2	27,3	2104	2115	1 2 2
s	58,6	28,0	2204	2205	3 0 0
m	60,4	28,8 ₅	2328	2335	1 1 4
ss	63,6	30,4	2561	2580	2 0 4
ss	68,5	32,7	2919	2940	2 2 0
ss	73,2	34,9 ₅	3282	3285	1 3 1
s	76,7	36,6	3555	3585	1 3 2

$$a = 5,67 \text{ \AA}, c = 7,68 \text{ \AA}, c/a = 1,35$$

Tabelle 23

Gitterkonstanten der HT-Formen einiger Alkali- bzw.
Silber-Blei-Phosphate und -Vanadate

Film-Nr.	Substanz	Aufnahme-T. °C	a Å	c Å	c/a
707	KPbPO ₄	750	5,61	7,57	1,35
831	NaPbVO ₄	700	5,74	7,52	1,31
756	AgPbVO ₄	600	5,67	7,68	1,35

b. Eine dritte Modifikation des Natrium-Calcium-Vanadates

Bei der Bestimmung des Umwandlungspunktes der NT- in die HT-Form des Natrium-Calcium-Vanadates wurde festgestellt, daß in einem größeren Temperaturintervall eine dritte Modifikation existiert (siehe Abb.8). Der Umwandlungspunkt von

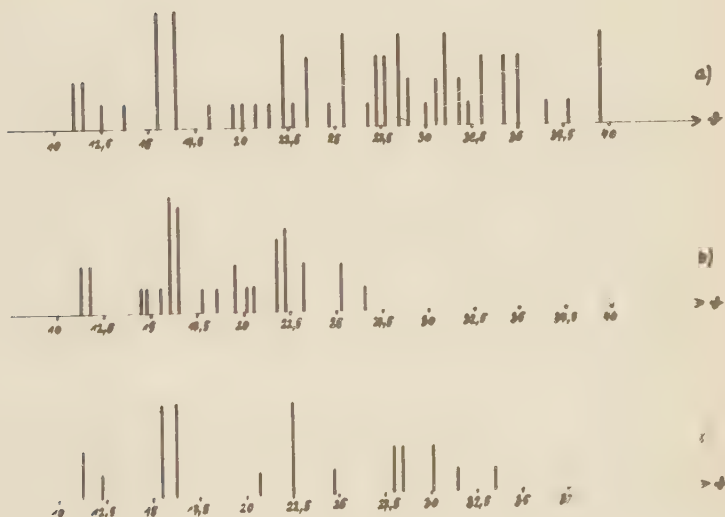


Abbildung 8:

Strichdiagramme der

a) NT-Form, Film-Nr.792, (siehe S.28)

b) Zwischenform, Film-Nr.802, und

c) HT-Form, Film-Nr.702, (siehe S.57) von Natrium-Calcium-
vanadat.

dieser Zwischenform zur hexagonalen HT-Form liegt bei 800°C, bei 700°C wurde die Zwischenform noch nachgewiesen, ihr Umwandlungspunkt zur NT-Form hin jedoch nicht exakt bestimmt. Die Ergebnisse sind reproduzierbar. Die mittlere Modifikation wandelt sich beim Abkühlen im Gegensatz zu der mittleren Modifikation des Silber-Blei-Vanadates, wieder in die HT-Form um. Die Frage, welcher Raumgruppe diese Zwischenform angehört, bleibt offen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die bei dieser Arbeit als Modellsubstanzen dienenden Alkalisulfate ebenfalls in mehr als zwei Modifikationen auftreten. Beim Natrium-Calcium-Phosphat und -Arsenat konnten ähnliche Zwischenformen nicht nachgewiesen werden, hingegen ist die Frage noch nicht geklärt, ob sie eventuell auch noch bei anderen Alkali-Erdalkali-Vanadaten auftreten. Die Sonderstellung der Alkali-Erdalkali-Vanadate, die sich auch hinsichtlich ihrer thermischen Beständigkeit ausprägt (siehe folgendes Kapitel), dürfte durch diese Abweichung vom Verhalten der gesamten Verbindungsklasse unterstrichen werden.

3. Die thermische Beständigkeit der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate

Bereits bei dem Versuch, HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Vanadate herzustellen, indem man die zu Stäbchen geformten Substanzen im Acetylen-Sauerstoff-Gebläse schmolz, und die glühflüssige Masse rasch abkühlte, zeigte sich, daß die dabei auftretenden Zersetzungserscheinungen erklärt werden können, wenn man zur Untersuchung der Beständigkeit der Verbindungen ihre Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zur Verbindungsbildung betrachtete (12).

Derartige Erörterungen erwiesen sich ferner angesichts der Frage nach der Existenzfähigkeit von HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate als sehr fruchtbar, gestatten sie doch nicht nur eine weitgehende Erklärung der beobachteten Erscheinungen, sondern lassen sogar Voraussagen zu.

Versuche, eine Meßgröße zu finden, die Aussagen über die Beständigkeit von Silikaten in Gläsern gestattet, wurden schon vor längerer Zeit von Weyl (29), Goldschmidt (30), Endell und Hellbrügge (31) sowie Warren und Pincus (32) gemacht. Man erkannte dabei bald, daß die Feldstärke der Kationen mit der Beständigkeit der Verbindungen in einem Zusammenhang steht. Dietzel (13) fand, daß die experimentellen Befunde am besten gedeutet werden können, wenn man entweder die Anziehungskräfte zwischen Kationen und Sauerstoff nach der Formel

$$\frac{z_K \cdot z_O}{a^2}$$

mit z_K = Wertigkeit des Kations, z_O = Wertigkeit des Anions (=2) und a = Ionenabstand ($= r_K + r_O$) oder die Feldstärke des betreffenden Kations im Abstand des Anions z/a^2 betrachtet. Bei den Oxyden unterscheidet sich diese Größe von der erstgenannten nur um den Faktor 2, die Wertigkeit des Sauerstoffs. In der folgenden Tabelle sind für die hier in Frage kommenden Kationen die Feldstärken im Abstände des Anions aufgeführt, sie entstammen größtenteils der Arbeit von Dietzel (13), einige wurden unter Benutzung der von Ahrens (S.S.37) berechneten Ionenradien ermittelt, während Dietzel seinen Werten die Ionenradien von Goldschmidt zugrunde gelegt haben dürfte. Die Elemente sind in der Tabelle 24 nach steigenden z/a^2 - Werten angeführt.

Tabelle 24
Ordnung der Kationen nach ihrer Feldstärke

Element	Wertigkeit	Ionenradius	Feldst. i. Abst. d. Anions
K	1	1,33	0,13
Ag	1	1,26	0,15
Na	1	0,98	0,19
Li	1	0,78	0,23
Ba	2	1,43	0,24 ₅
Pb	2	1,32	0,27
Sr	2	1,27	0,28
Ca	2	1,06	0,33
V	5	0,59	1,37
Si	4	0,39	1,57
As	5	0,46	1,58
P	5	0,34	2,1

Schon Warren und Pincus fanden, daß mit steigendem z/a^2 -Wert die Neigung zur Entmischung in silikatischen Systemen zunimmt und ab Strontium Mischungslücken entstehen. Man kann dies damit erklären, daß jedes Siliziumatom das Bestreben hat, sich mit vier Sauerstoffionen zu umgeben. Bei höheren Temperaturen, bei denen Si-O-Bindungen aufgerissen werden, wird eine Viererkoordination erleichtert, wenn sich in der Schmelze noch Sauerstoff von Fremdoxyden befindet, so daß der Gesamt-Sauerstoffgehalt über das im SiO_2 vorhandene Verhältnis hinausgeht. Allerdings hat auch das Kation des Fremdoxyds das Bestreben, sich mit Sauerstoff zu umgeben, es tritt also eine Konkurrenz ein. Ist die Fremdkation-Sauerstoff-Bindung schwach wie bei den Alkalimetallen, dann überwiegt das Koordinationsstreben des Siliziums und es bildet sich eine homogene Phase, ist sie mäßig wie bei den Erdalkalimetallen, dann kommt

es zur Entmischung. Die Entmischungstendenz kann jedoch durch Zusatz von Oxyden schwacher Kationen, also Alkalimetallen, gemildert werden, wobei ternäre Systeme entstehen. Die Neigung der starken Kationen zu bevorzugter Ausscheidung aus der Schmelze, in der Regel in Form kristallisierter Verbindungen, bleibt jedoch bestehen, das heißt, daß Oxyde von Kationen mit höheren z/a^2 -Werten sich bei niederen Gehalten aus der Schmelze ausscheiden als solche mit geringeren z/a^2 -Werten.

Die Verhältnisse bei den Oxyden der Nebengruppenelemente sind nicht so leicht zu übersehen. Die Neigung zur Ausscheidung ist bei ihnen teilweise beträchtlich kleiner als ihrer Feldstärke entsprechen würde. Dieser Effekt tritt besonders dann auf, wenn man ein edelgasunähnliches Ion mit einem edelgasähnlichen von annähernd gleicher Feldstärke vergleicht, zum Beispiel PbO mit Na_2O . Für die geringere Entmischungstendenz ist wahrscheinlich die größere deformierende Wirkung der Nebengruppenelemente verantwortlich, die sich daher leichter in die Kristallstruktur einbauen lassen.

Bei der Erklärung der Verhältnisse in ternären Systemen geht man von den binären aus. Bei den letzten erfolgt Verbindungs- bildung, sofern die Feldstärke des Fremdkations genügend stark von der des Zentralkations des Säureanions, also Si^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , verschieden ist, eine Bedingung, die im Falle der hier in Betracht kommenden Verbindungen stets erfüllt ist. Da jedes Kation das Bestreben hat, sich möglichst vollständig und symmetrisch mit Anionen zu koordinieren, wird es zu einer Konkurrenz der Kationen um die vorhandenen Anionen kommen, sofern es sich um Systeme mit mehreren verschiedenen Kationen handelt. Sie führt zu einer Entmischung, falls das Ordnungsprinzip des einen Kations nicht mit dem des anderen übereinstimmt. Ein stabiles ternäres System wird nur dann möglich sein, wenn der Unterschied der einzelnen Kationenfeldstärken und damit des

Koordinationsstrebens entsprechend groß ist. Schon für die binären Systeme hat man bei dieser Differenz einen gewissen Schwellenwert gefunden, der nicht unterschritten werden darf für die hier in erster Linie interessierenden ternären Systeme ist der Grenzwert für die Feldstärkendifferenz $\Delta z/a^2 = 0,05$ bis $0,07$. Unterscheiden sich die Feldstärken der am Aufbau des ternären Systems beteiligten Kationen um weniger als $0,05$, so entstehen in der Regel keine ternären Verbindungen, ist der Unterschied größer, können sich welche bilden. Die Bildungstendenz ist dabei um so größer, je ausgeprägter der Unterschied ist.

Die vorstehend wiedergegebene Theorie von Dietzel zur Entmischungsneigung ternärer Verbindungen soll nun auf die Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Vanadate angewandt werden.

Bei der Berechnung der Differenz ist es gleichgültig, ob es sich um Kationen erster oder zweiter Art handelt, ob also im Falle ternärer Systeme die Differenz zwischen den Feldstärken der Fremdkationen untereinander oder zwischen Fremdkationen und Zentralkation des Anions den Schwellenwert unterschreitet. Allerdings sind die letztgenannten Differenzen in diesen Fällen stets so groß, daß sie außerhalb der Betrachtung bleiben können. Jedoch bleibt dadurch die ganze Betrachtung abhängig vom Charakter des Säure-Anions, denn sie bezieht sich in erster Linie auf solche Elemente, deren Säuren glasartige Verbindungen eingehen können wie Silikate, Borate, Phosphate, Arsenate. Wie sich noch zeigen wird, stimmen bei ihnen die Ergebnisse gut mit den experimentellen Befunden überein, nicht so jedoch bei den Vanadaten.

In der Tabelle 25 sind die Differenzen der Kationenfeldstärken der bei den untersuchten Verbindungen auftretenden Fremdkationen-Kombinationen in der Reihenfolge steigender Differenzen angegeben.

Tabelle 25
Feldstärkendifferenzen der Fremdkationenpaare

1-wert. Kation	Wert für z/a^2	2-wert. Kation	Wert für z/a^2	Differenz der z/a^2 -Werte
Li	0,23	Ba	0,24 ₅	0,01 ₅
Na	0,19	Ba	0,24	0,05
Na	0,19	Pb	0,27	0,08
Ag	0,15	Ba	0,24	0,09
Na	0,19	Sr	0,28	0,09
K	0,13	Ba	0,24	0,11
Ag	0,15	Pb	0,27	0,12
Ag	0,15	Sr	0,28	0,13
K	0,13	Pb	0,27	0,14
Na	0,19	Ca	0,33	0,14
K	0,13	Sr	0,28	0,15
Ag	0,15	Ca	0,33	0,18
K	0,13	Ca	0,33	0,20

Tatsächlich gestattet diese Tabelle eine weitgehende Deutung der experimentellen Befunde besonders bei den Alkali-Erdalkali-Phosphaten und -Arsenaten. So gelang es nicht, HT-Formen von Natrium-Barium-Phosphat, -Arsenat und -Vanadate zu erhalten. Beim Natrium-Barium-Phosphat trat zwischen 1 000°C und 1 100°C Zersetzung ein, ohne daß zuvor eine Umwandlung erfolgte. Eine ähnliche Entmischung in die tertiären Natrium- bzw. Barium-Verbindungen erfolgte bei Arsenaten und Vanadaten. Dies wird jetzt verständlich, denn die Feldstärkendifferenz der Kationenkombination Natrium-Barium liegt gerade an der Beständigkeitsgrenze. Zwar sind diese Substanzen bei Zimmertemperatur existent, höhere Temperatur hingegen führt zu einer Lockerung der im Gitter bestehenden Bindungen und damit zu anderen Koordinationsverhältnissen. Entmischung muß auch beim Erhitzen des Lithium-Barium-Phosphates erwartet werden.

Da von allen untersuchten Fremdkationen-Kombinationen nur die des Natriums mit Barium den Schwellenwert für die Entmischung erreicht, kann erwartet werden, daß sämtliche anderen Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Arsenate HT-Formen bilden. Dies ist auch, wie die Tabellen 16 und 17 zeigen, bis auf Natrium-Strontium-Arsenat der Fall. Hier traten jedoch im HT-Röntgendiagramm bei 1000°C neben den Linien des tertiären Strontiumarsenates auch noch weitere auf, die als solche der HT-Form des Natrium-Strontium-Arsenates gedeutet werden können, so daß auch wenigstens die kurzzeitige Beständigkeit der HT-Form angenommen werden darf. Immerhin ist die Kombination Natrium-Strontium durch eine recht kleine Feldstärkendifferenz ausgezeichnet, die eine gewisse Entmischungstendenz verständlich macht. Vielleicht ist darauf auch die Tatsache zurückzuführen, daß die HT-Formen der Natrium-Strontium-Verbindungen relativ uneutliche Diagramme geben.

Bei den Alkali-Erdalkali-Vanadaten ist eine Bewertung ihrer thermischen Stabilität aufgrund ihrer Kationen-Feldstärkendifferenzen fragwürdig. Dementsprechend ist auch bei ihnen das Bestreben, sich bei höherer Temperatur zu zersetzen, viel stärker ausgeprägt, und man findet nur HT-Formen von Natrium- und Kalium-Calcium-Vanadat. Bemerkenswert ist aber doch, daß diese beiden Kationenkombinationen am Ende der Tabelle 25 stehen, also auf große Beständigkeit hindeuten.

Für die Nebengruppen-Elemente gelten die angeführten Gesetzmäßigkeiten ebenfalls nur bedingt. Jedoch läßt sich die Existenz einer HT-Form von Natrium-Blei-Vanadat, das angesichts seiner kleinen Feldstärkendifferenz kaum beständig sein dürfte, mit der größeren Deformierbarkeit des Bleions erklären, das sich deswegen in das Gitter besser einpaßt.

D. Zusammenfassung

1. Ein neues Verfahren zur bequemen Darstellung der Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Arsenate wird angegeben. Ihre Dichten wurden bestimmt.
2. Die Verbindungen AgCaPO_4 , AgSrPO_4 , AgBaPO_4 , AgPbAsO_4 und AgPbVO_4 wurden dargestellt und ihre Dichten ermittelt. AgPbAsO_4 erwies sich als thermochrom bei dem Umwandlungspunkt von 535°C . Von AgPbVO_4 ließ sich durch Erhitzen auf 250°C eine zweite, bei Zimmertemperatur stabile Modifikation darstellen.
3. Die Versuche von Ditte und Ouvrard zur Darstellung der Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Arsenate durch Reaktion in Salzschnmelzen wurden nachgearbeitet. Ihre Angaben über die Gewinnung wohl ausgebildeter Kristalle wurden zum Teil nicht bestätigt. Es wurde ferner versucht, Einkristalle aus Alkali-Metaphosphat und -Arsenatschnmelzen zu gewinnen. Dabei wurde aber die Verbindung $\text{Ag}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ gewonnen. Entgegen der bisherigen Ansicht konnte die Bildung von Pyrophosphat bei der Reaktion einer Metaphosphat-Schnmelze mit Metalloxyd nachgewiesen werden.
4. Es wurde versucht, $\text{KBaMn}^{\text{V}}\text{O}_4$ und $\text{KBaCr}^{\text{V}}\text{O}_4$ darzustellen. Die Oxydationsstufe 5 scheint sich jedoch in Form dieser Verbindungen nicht stabilisieren zu lassen.
5. Ausgehend von der Indizierung des Kaliumsulfates wurden die NT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate rhombisch-pseudo-hexagonal indiziert und der Raumgruppe D_{2h}^{16} zugeordnet. Gitterkonstanten, Zellvolumen und Dichten wurden berechnet.

6. Die Alkali-Blei-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate wurden analog rhombisch indiziert und unter die entsprechenden Alkali-Erdalkali-Verbindungen eingeordnet. Röntgenographisch und pyknometrisch bestimmte Zellvolumina und Dichten wurden miteinander verglichen.
7. Die HT-Formen der Alkali-Erdalkali-Phosphate, -Arsenate, und -Vanadate, soweit existent und noch unbekannt, wurden durch HT-Röntgenaufnahmen nachgewiesen und hexagonal entsprechend der HT-Form von Kaliumsulfat indiziert. Sie gehören der Raumgruppe D_{3d}^3 an und dürften sämtlich der von Bredig beschriebenen Gruppe von polymorphen Substanzen der allgemeinen Formel A_2XO_4 mit rhombisch-pseudohexagonaler NT- und hexagonaler HT-Form zuzuordnen sein.
8. Es wurden hexagonale HT-Formen von $KPbPO_4$, $NaPbVO_4$ und $AgPbVO_4$ aufgefunden und indiziert. Dies kann in gewissem Umfange als Stütze der Annahme aufgefaßt werden, daß diese Verbindungen gleichfalls der unter "7". erwähnten polymorphen Gruppe angehören und daher eine rhombisch-pseudohexagonale NT-Form bilden. Indizierungen waren allerdings bei den NT-Formen der Silber-Erdalkali-Phosphate und der Silber-Blei-Phosphate, -Arsenate und -Vanadate nicht möglich.
9. Anschauungen von Dietzel über den Zusammenhang von Kationenfeldstärke und Entmischungsneigung sekundärer und tertiärer Verbindungen wurden als Erklärung für die thermische Unbeständigkeit speziell des Natrium-Barium-Phosphates und -Arsenates herangezogen.
10. Außer der hexagonalen HT-Form wurde beim Natrium-Calcium-Vanadat noch eine in einem größeren Temperaturbereich zwischen NT- und HT-Form beständige Zwischenform entdeckt, die kristallographisch noch nicht näher identifiziert werden konnte.

E. Literaturverzeichnis

1. A. Ditte, *Ann. Chim. Phys.* 6, 8, 520 (1886).
2. L. Ouvrard, *C.R. hebdom. Séances Acad. Sciences* 106, 1600 (1888) und *Ann. Chim. Phys.* (6), 16, 306 (1889).
3. M.A. Bredig, *J. physico. Chem.* 46, 747 (1942).
4. H. Rose, *Pogg. Ann.* 77, 300 (1849).
5. M.A. Bredig, H.H. Franck, R. Frank und E. Kanert, *Z. anorg. allg. Chem.* 230, 1 (1938) und 237, 49 (1938).
6. A. Schleede, B. Meppen und K.H. Rattay, *Angew. Chemie* 50, 613, 909 (1937).
7. H.O'Daniel und L. Tscheischwili, *Z. Kristallogr.* (A) 104, 348 (1942).
8. R. Klement und P. Dahn, *Z. anorg. allg. Chem.* 237 161 (1938), 242, 215 (1939) und 245, 229 (1940).
9. H.F. Fischmeister, *Z. physik. Chem.* 7, 1/2, 91 (1956), H. F. Fischmeister und I. Lindqvist, *Acta Cryst.* 7, 641 (1954).
10. G. Trömel, H.J. Harkort und W. Hotop, *Z. anorg. allg. Chem.* 256, 253 (1948).
11. R. Klement und F. Steckenreiter, *Z. anorg. allg. Chem.* 245, 236 (1940).
12. P. Kresse, *Diplomarbeit, Universität München* (1958).
13. A. Dietzel, *Z. Elektrochem.* 48, 9 (1942).
14. G.H. Bachmann, *Neues Jb. Mineral. Mh.* 3/4, 68 (1953).
15. W. Lippert, *Diplomarbeit, Universität München*, (1955).
16. F. Leppmeier, *Diplomarbeit, Universität München* (1957).
17. E. Bengtsson, *Ark. Kemi, Mineral. Geol. Nr.* 7 (1941).
18. H. Wondratschek, *briefl. Mitteilung an R. Klement*.
19. E. Szarvasy und C. Messlinger, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 30 1343/7 (1897).
20. E. Weidenbach, *Diss. Berlin*, Seite 45 (1915).
21. J. Johnston und L.H. Adams, *Z. anorg. allg. Chem.* 76, 278 (1912).
22. W. Ehrenberg und C. Hermann, *Z. Krist.* 70, 163 (1929).

23. E. Hayek, M. Hohenlohe-Profanter, B. Marcic und E. Beetz, Angew. Chem. 70, 307 (1958).
24. E. Zintl und H. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. 236, 372 (1938).
25. W. Klemm, Forschungsbericht des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen 160 (1955).
26. R. Scholder und W. Klemm, Angew. Chem. 66, 461 (1954); R. Scholder, ebenda 70, 583 (1958).
27. M.A. Bredig, J. physic. Chem. 47, 587 (1943).
28. M.J. Buerger, in "Phase Transitions in Solids", (Herausgegeben von Smoluchowski, Mayer und Weyl), New York 1951.
29. W. Weyl, Glastechn. Ber. 10, 541 (1932).
30. V.M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente, Seite 59 und 60 (1926).
31. K. Endell und H. Hellbrügge, 18. Beiheft der Zeitschr. Ver. Dtsch. Chem. (1940).
32. B.E. Warren und A.G. Pincus, J. Amer. ceram. Soc. 23, 301 (1940).

Lebenslauf

Am 3. August 1933 wurde ich, Peter Klaus Kresse, in Langenbielau/Schlesien als Sohn des Werbeleiters Alfred Kresse und seiner Ehefrau Ida, geborene Linke, geboren. Ich besuchte vier Jahre die Volksschule und wechselte 1943 in die Oberrealschule über. Nachdem mein Vater 1943 an den Folgen einer Krankheit, die er sich als Soldat zugezogen hatte, gestorben war, mußten wir im Februar 1945 infolge der Kriegsereignisse aus Schlesien fliehen. Wir lebten zuerst fünf Jahre in Offenstetten, um dann in die nahe Stadt Abensberg überzusiedeln.

Ich besuchte ab 1947 die Oberrealschule in Regensburg, an der ich 1952 die Reifeprüfung bestand. Im Wintersemester 1952/53 begann ich das Studium der Chemie an der erweiterten Philosophisch-theologischen Hochschule Regensburg. Dort legte ich im Herbst 1955 das Diplom-Chemiker-Vorexamen ab. Nach Auflösung der chemischen Abteilung in Regensburg setzte ich ab Wintersemester 1956 mein Studium an der Universität München fort. Dort bestand ich im Juni 1957 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. R. Klement war ich von Juli 1957 bis Mai 1958 mit der Anfertigung meiner Diplom-Arbeit über die Polymorphie der Alkali-Erdalkali-Phosphate und -Vanadate beschäftigt. Die anschließende Doktorarbeit stellt die Fortführung dieser Untersuchungen dar.

